

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-217803

(43)Date of publication of application : 27. 08. 1993

(51)Int. Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : 03-355979

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20. 12. 1991

(72)Inventor : YOKOYAMA KEIICHI

HIBARA TERUO

MURAKAMI MASATAKE

SHOJI MASANORI

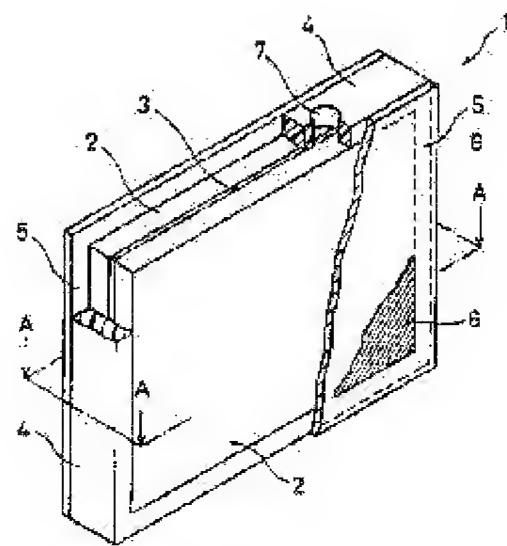
SHIMOJO MASAYUKI

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, ITS MANUFACTURE AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electric double layer capacitor whose large capacity and low internal resistance by a method wherein an active carbon block is used as a polarizing electrode and a conductive rubber is used as a collector.

CONSTITUTION: An untreated collector which is composed of a conductive uncross-linked rubber is heated and compression-bonded to the outside surface of a polarizing electrode 2 composed of an active carbon block; the polarizing electrode 2 is bonded to the collector 5. Then, one pair of polarizing electrodes are arranged in such a way that their inside surfaces are faced; a separator 3 is laid and mounted between the inside surfaces. An untreated frame member which is composed of a nonconductive uncross-linked rubber is heated and compression-bonded to the outer circumferential face of the polarizing electrodes 2 in which the separator 3 has been laid and mounted between the inside surfaces; the polarizing electrodes 2 and the separator 3 are united by using the frame member 4. The polarizing electrodes 2 which have been bonded to the collectors 5 are impregnated individually with an electrolytic solution. Thereby, an electric double layer capacitor whose performance is uniform can be manufactured with good efficiency.



\* NOTICES \*

**JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] An electric double layer capacitor comprising:

One pair of polarizable electrodes arranged so that it may consist of an activated carbon block with which an electrolysis solution was impregnated and an inner surface may counter.

A separator infixed between inner surfaces which this polarizable electrode counters.

A frame member which consists of non-conducting rubber surrounding a peripheral face of said polarizable electrode and a separator.

A charge collector which consists of conductive rubber to which each of an outer surface of said polarizable electrode adheres.

[Claim 2] The electric double layer capacitor according to claim 1 whose activated carbon block as said polarizable electrode is characterized by bulk density consisting of carbonization whose specific surface area is more than  $500\text{-m}^2/\text{g}$ , and an oleophilic compound dispersion resin Plastic solid by which activation was carried out in more than  $0.1\text{ g/cm}^3$ .

[Claim 3] The electric double layer capacitor according to claim 1 whose activated carbon block as said polarizable electrode is characterized by bulk density consisting of carbonization whose specific surface area is more than  $500\text{-m}^2/\text{g}$ , and a phenol resin foaming object by which activation was carried out in more than  $0.1\text{ g/cm}^3$ .

[Claim 4] The electric double layer capacitor according to claim 1, wherein some conductive rubbers as said charge collector have invaded into a lateral part of a polarizable electrode which consists of said activated carbon block and said polarizable electrode and said charge collector have pasted it firmly by this.

[Claim 5] The electric double layer capacitor according to claim 1, wherein some non-conducting rubbers as said frame member have invaded into a peripheral part of a polarizable electrode which consists of said activated carbon block and said polarizable electrode and said frame member have pasted it firmly by this.

[Claim 6] The electric double layer capacitor according to claim 1, wherein a copper plating layer is provided in an outer surface of a charge collector which consists of said conductive rubber.

[Claim 7] A manufacturing method of an electric double layer capacitor characterized by comprising the following.

A process of joining said polarizable electrode and a charge collector by carrying out heat crimping of the unsettled charge collector which becomes an outer surface of a

polarizable electrode which consists of an activated carbon block from conductive sheep cross linked rubber.

A process of infixing a separator between these inner surfaces while arranging a couple of said polarizable electrode so that an inner surface may counter.

A process of uniting said polarizable electrode and a separator with a peripheral face of a polarizable electrode in which a separator was infixed between said inner surfaces by a frame member by carrying out heat crimping of the unsettled frame member which consists of non-conducting sheep cross linked rubber.

A process which impregnates with an electrolysis solution each of a polarizable electrode joined to said charge collector.

[Claim 8]A capacitor for boost charge which includes the electric double layer capacitor according to claim 1.

[Claim 9]An electric toy using the electric double layer capacitor according to claim 1.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electric double layer capacitor of large scale usable to the use of the conventional lead storage battery, a rechargeable battery of a nickel-Cd storage battery, etc. which use the polarizable electrode of a carbon system, and a high current in more detail about an electric double layer capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the electric double layer capacitor in which it is long lasting and high-speed charge and discharge are possible as a power supply for backup of electronic equipment is used. An electric double layer capacitor is a kind of capacitor which accumulates an electric charge in the electric double layer which consists of an electrolysis solution in contact with a polarizable electrode and this polarizable electrode, and in which the electrode of positive/negative counters and carries out arrangement distribution by these interfaces.

The capacity of an electric double layer becomes large according to the area of an electrode interface.

[0003] To be able to perform rapid charge and discharge is desired and, as for this kind of electric double layer capacitor, it is required that the electrical resistance of the active carbon layer which is a polarizable electrode for that purpose is low, that the contact resistance of a charge collector and a polarizable electrode should be low, etc. For the formation of small large scale, it is required that the bulk density of activated carbon is high, to be inertness electrochemically, etc. It is also required that a polarizable electrode can be manufactured by low cost.

[0004] Conventionally, various electric double layer capacitors are proposed in order to satisfy such a purpose, and as a capacitor of an inorganic electrolyte solution system, The electric double layer capacitor indicated to JP, 61-110416, A, JP, 62-243313, A, JP, 1-102914, A, etc. is known.

[0005] By the manufacturing method of the electric double layer capacitor indicated by JP, 62-243313, A, for example, specifically. A conductive unvulcanized rubber sheet is stuck to the undersurface of a non-conducting unvulcanized rubber sheet by pressure, and it is filled up with the paste which becomes a crevice of a non-conducting unvulcanized rubber sheet from activated carbon powder and sulfuric acid, it unites so that a paste electrode may counter via a separator, and subsequently a cutting part is carried out to a desired size, and a primitive cell is manufactured. Next, after carrying out caulking

obturation, laminating the separated primitive cell, putting into metal armor cases, and compressing a layered product after installing a lead electrode, a capacitor is manufactured by heat-treating and carrying out bridge construction adhesion.

[0006]However, when such powdered activated carbon is used as a polarizable electrode, in order to lower the contact resistance of activated carbon and to raise relative bulk density further, it is necessary to hold a cell by a pressurization state. When a charge collector is provided in the outer surface of a polarizable electrode, it becomes indispensable conditions to hold a cell by a pressurization state, in order to lower the contact resistance of a charge collector and activated carbon. However, in the capacitor which laminated the above cells, it is difficult to maintain the compression pressure for every cell to a predetermined value, therefore there was a problem of barage \*\*\*\* in performance for every product. If it is made heavy-gage in order to enlarge surface area for the internal resistance of a polarizable electrode small at a \*\* sake and to enlarge the capacity when powdered activated carbon is used for manufacture of a polarizable electrode, There was a problem that it was difficult to manufacture the electric double layer capacitor of the performance where the pressure added to the inside of a polarizable electrode became uneven therefore which it was fixed and was stabilized. In the polarizable electrode which consists of powdered activated carbon, in order to make performance of a product uniform, there was also a problem that particle diameter, particle size distribution, etc. need to be managed and that it was troublesome.

[0007]As a material of a polarizable electrode, the activated carbon fiber other than such powdered activated carbon is known. For example, to JP, 61-203622, A. Form an aluminium-spraying layer in the whole surface of the cloth which consists of activated carbon fibers, and couple preparation of the polarizable electrode which carried out spot welding of the electrode case which consists of this aluminium-spraying layer and stainless steel is carried out, Each is impregnated with an organic electrolyte solution, it piles up via a separator, a case is equipped, and the electric double layer capacitor which carried out caulking enclosure of this case is indicated. However, even if it is in the polarizable electrode which consists of activated carbon fibers, in order to make small contact resistance of the contact resistance between textiles and a polarizable electrode, and the electrode case that is charge collectors, it was difficult to hold a cell by a pressurization state and to maintain the compression pressure for every cell to a predetermined value too also in this case. It is difficult to make uniform a large area and the pressure which will be added to the inside of an electrode if it is heavy-gage in the polarizable electrode which furthermore consists of activated carbon fibers, Contact resistance between textiles could not be made small enough, and also it had the same problem as the polarizable electrode which consists of powdered activated carbon, such as management of a fiber diameter etc. being indispensable to provide the product of uniform performance, and being.

[0008]

[Objects of the Invention]This invention tends to solve the problem of the above conventional technologies, and the internal resistance of a polarizable electrode, its contact resistance of a charge collector and a polarizable electrode, etc. are small, and it is large scale.

Furthermore it is not necessary to hold a cell by a pressurization state, and aims at providing the method that the electric double layer capacitor which has uniform performance, and such an electric double layer capacitor can be manufactured efficiently.

[0009]

[Summary of Invention]One pair of polarizable electrodes arranged so that the electric double layer capacitor concerning this invention may consist of an activated carbon block with which the electrolysis solution was impregnated and an inner surface may counter, It is characterized by having a frame member which consists of non-conducting rubber surrounding the peripheral face of the separator infixed between the inner surfaces which this polarizable electrode counters, and said polarizable electrode and a separator, and a charge collector which consists of conductive rubber to which each of the outer surface of said polarizable electrode adheres.

[0010]The manufacturing method of the electric double layer capacitor concerning this invention, By carrying out heat crimping of the unsettled charge collector which becomes an outer surface of the polarizable electrode which consists of an activated carbon block from conductive sheep cross linked rubber, While arranging the process of joining said polarizable electrode and a charge collector, and the couple of said polarizable electrode so that an inner surface may counter, By carrying out heat crimping of the process of infixing a separator between these inner surfaces, and the unsettled frame member which becomes a peripheral face of the polarizable electrode in which the separator was infixed between said inner surfaces from non-conducting sheep cross linked rubber, It is characterized by consisting of a process of unifying said polarizable electrode and a separator by a frame member, and a process which impregnates with an electrolysis solution each of the polarizable electrode joined to said charge collector.

[0011]

[Detailed Description of the Invention]Hereafter, an electric double layer capacitor concerning this invention and a manufacturing method for the same are explained concretely.

[0012]First, one desirable mode of the electric double layer capacitor concerning this invention is explained with reference to drawing 1 and drawing 2. drawing 1 shows one desirable mode of the electric double layer capacitor concerning this invention -- it is a notch perspective view in part, and drawing 2 is an A-A line sectional view in drawing 1.

[0013]As shown in drawing 1 and drawing 2, as for this electric double layer capacitor 1, the separator 3 is infixed between the inner surfaces of the polarizable electrodes 2 and 2 of a couple.

The peripheral face of these polarizable electrodes 2 and 2 and separators 3 is enclosed by the frame member 4.

The charge collectors 5 and 5 which consist of conductive rubbers, respectively are allocated by the outside of the polarizable electrodes 2 and 2. The electrolysis solution is impregnated with the polarizable electrodes 2 and 2.

[0014]According to this invention, the polarizable electrode 2 consisted of an approximately plate-like activated carbon block, and the outer surface of this polarizable electrode 2 has pasted it up with the charge collector 5. The charge collector 5 consists of approximately plate-like conductive rubber, and the copper plating layer 6 is preferably formed in the outer surface. Although this copper plating layer serves as a terminal, a terminal can be attached by other conventionally ordinary means. The peripheral face of the polarizable electrode 2 is pasted up on the frame member 4, in order to unify the polarizable electrodes 2 and 2 and the separator 3. This frame member 4 is formed from non-conducting rubber, and has the opening 7 for pouring an electrolysis solution into that side.

[0015]According to this invention, in such an electric double layer capacitor 1, an activated carbon block is used as the polarizable electrode 2. The activated carbon

block as used in this specification means the block of a carbonization resin porous body by which has a continuation stoma inside and activation was carried out to it.

Especially the activated carbon block preferably used for this invention, The oleophilic compound dispersion resin Plastic solid which is made to distribute an oleophilic compound and is fabricated in phenol resin is carbonized, Activated carbon block (I) and the foaming object of phenol resin which are acquired by carrying out activation are carbonized, By carrying out activation, it is activated carbon block (II) etc. which are obtained, and this oleophilic compound dispersion resin Plastic solid and the foaming object of phenol resin can be manufactured, for example by the following method.

Manufacturing method activated carbon block (I) of an oleophilic compound dispersion resin Plastic solid, It can manufacture by distributing the oleophilic compound which burns at the time of carbonization and can disappear in phenol resin, carbonizing this Plastic solid (oleophilic compound dispersion resin Plastic solid), and subsequently carrying out activation, after fabricating the obtained dispersed matter with a conventional method.

[0016]An oleophilic compound dispersion resin Plastic solid stiffens the mixture of the water-soluble polymer composition (A) and oleophilic compound (B) which use as the main ingredients fundamentally resol type phenol resin (a) which is a water-soluble polymer first, and is prepared.

[0017]The resol type phenol resin (a) used as the main ingredients of the water-soluble above-mentioned polymer composition (A) is a liquid object produced by for example making carry out heating condensation of 1 mol of phenol, and 1-3 mol of the formaldehyde under existence of an alkaline catalyst.

[0018]As an alkaline catalyst, NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $2(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{NH}$ ,  $3(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{N}$ , etc. are used, for example. Generally a condensation reaction is performed at the temperature of 80-100 \*\*, and it is distilled off under decompression until solid content becomes subsequently to 60 to 80%. In this way, the liquid object obtained, i.e., resol type phenol resin, (a) usually has the viscosity of 100-20000 cps at ordinary temperature.

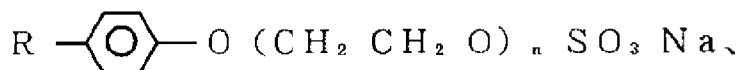
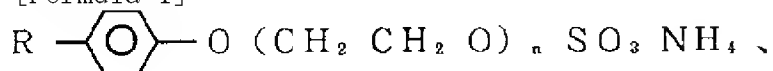
[0019]A water-soluble polymer composition (A) besides resol type phenol resin (a) which is a water-soluble polymer, for example, the hydrophilic compound (c) chosen from the group which consists of the surface-active agent (b) of the non-ion system as a dispersing agent, or a negative ion system, an oxyalkylene compound, and glycerin and the hardening agent (d) of resol type phenol resin (a) -- inorganic acid or organic acid is contained preferably.

[0020]A surface-active agent (b) makes the work which distributes an oleophilic compound (B) stably in a water-soluble polymer composition (A), and a non-ion system surface-active agent or a negative ion system surface-active agent is mentioned preferably. As a non-ion system surface-active agent, for example Polyoxyalkylene higher alcohol ether, The phenol denaturation thing of polyoxyalkylene alkylphenol ether, polyoxyalkylene high-class aliphatic series ester, and polyoxyalkylene high-class aliphatic series ester, polyoxyalkylene sorbitan high-class aliphatic series ester, etc. can be used preferably. In these compounds, the basis derived, for example from capric acid, lauryl acid, myristic acid, stearic acid, ARAGIN acid, montanic acid, oleic acid, linolic acid, soybean oil, castor oil, etc. can be mentioned as a high-class aliphatic group.

[0021]As a negative ion system surface-active agent, for example Alkyl-sulfuric-acid ester salt, Alkylbenzene sulfonates, alkyl naphthalenesulfonate, dialkyl sulfosuccinate, alkyl phosphate, a naphthalene sulfonic acid formalin system condensate, polyoxyethylene alkyl-sulfuric-acid ester salt, etc. can be mentioned. Among these, in using together

with the aforementioned non-ion system surface-active agent, What has compatibility with this, and does not spoil the characteristic of resol type phenol resin (a), and has foam stabilizing is preferred, and as the example, Compound  $R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$ ,  $R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3NH_4$  which are expressed with polyoxyethylene alkyl-sulfuric-acid ester salt, for example, a following formula, [0022]

[Formula 1]



[0023] (R is a hydrocarbon group of the carbon numbers 6-20 here) etc. -- it is mentioned. Among this, it is excellent in compatibility with a castor oil system nonionic surfactant, and since the sulfuric ester salt of the compound to which castor oil was made to add 2-10 mol of ethyleneoxides preferably has good foam stabilizing, it is the most preferred.

[0024] Such a surface-active agent (b) is preferably used at a rate of 1 - 10 weight section 0.1 to 30 weight section to resol-type-phenol-resin (a) 100 weight section. When the quantity of a surface-active agent is in this range, there is a tendency for distribution of an oleophilic compound (B) to be good, and not to produce layer separation, and for the hardening characteristic of resol type phenol resin to become good.

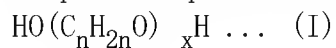
[0025] As a hardening agent (d) used for hardening of resol type phenol resin (a), Publicly known various acidic compounds, for example, chloride, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, pyrophoric acid, Organic acid, such as inorganic acid, such as polyphosphoric acid, phenolsulfonic acid, benzenesulfonic acid, toluenesulfonic acid, metacresol sulfonic acid, resorcinol sulfonic acid, butylsulfonic acid, and propylsulfonic acid, or these mixtures can be mentioned. The amount of the hardening agent used is usually three to 30 weight section to resol-type-phenol-resin 100 weight section.

[0026] The hydrophilic compound (c) chosen from the group which consists of the oxyalkylene compound and glycerin which are contained in a water-soluble polymer composition (A) is a fluid at ordinary temperature.

And it is preferred that it is a compound of a high boiling point.

A high boiling point compound is a compound which means a compound higher than the cooking temperature range in the case of hardening of the boiling point of resol type phenol resin (a), and has the not less than 100 \*\* boiling point preferably here. Since it may carry out evaporation foaming by the curing process of resol type phenol resin (a) and may form a big and rough cell into an activated carbon porous body when the boiling point of a hydrophilic compound (c) is low, it is not preferred.

[0027] As an oxyalkylene compound which can be used as a hydrophilic compound (c), the compound expressed with following general formula (I), for example can be mentioned.



n expresses 2 or 3 among the above-mentioned formula, and the range of x is  $2 \leq x \leq 100$ .

[0028] Specifically as an oxyalkylene compound shown by general formula (I), a diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, a with a degree of polymerization of less than 100 polypropylene glycol, etc. can be illustrated. As these compounds (c), the polypropylene glycol of 300-800 and glycerin have good compatibility



with resol type phenol resin (a), and dipropylene glycol and a molecular weight are preferred in order not to fluctuate the viscosity of a system greatly.

[0029]the hydrophilic compound (c) chosen from such an oxyalkylene compound and glycerin receives resol-type-phenol-resin (a)100 weight section -- usually -- 1-. -- it is preferably used at a rate of 10 - 80 weight section 00 weight section.

[0030]When the quantity of a hydrophilic compound (c) is in said range, it is in the tendency for there to be a tendency for the dispersibility as an oil-in-water type of the oleophilic compound (B) described below to become good, and for the hardening characteristic of resol type phenol resin (a) to become good. Therefore, the polyethylene glycol in which the water soluble compounds of a non-fluid, for example, a degree of polymerization, exceed 100 at ordinary temperature, Even if PVA (polyvinyl alcohol) is inferior in dispersibility with resol type phenol resin (a) in ordinary temperature and mixes these water soluble compounds and resol type phenol resin (a) under an elevated temperature, its viscosity in ordinary temperature is high, and it cannot obtain sufficient foam stability.

[0031]The oleophilic compound (B) mixed with the hydrophilic polymer composition (A) containing the above-mentioned ingredient is a compound higher than the cooking temperature range in the case of hardening of the boiling point of resol type phenol resin (a), and says the compound which has the not less than 100 \*\* boiling point preferably. Specifically, aromatic compounds, such as straight chain shape of octane, nonane, Deccan, an undecane, a dodecane, kerosene, a liquid paraffin, straight mineral oil, etc. or a letter hydrocarbon compound of branching, toluene, and xylene, etc. can be mentioned, for example. Since a stable oil-in-water type dispersed system can be made when resol and viscosity approximate and it mixes among these, especially a liquid paraffin is preferred.

[0032]Such an oleophilic compound (B) is usually preferably used at a rate of 10 - 80 weight section one to 100 weight section to resol-type-phenol-resin (a)100 weight section.

[0033]If there is too little quantity of an oleophilic compound (B), the resin porous body which has desirable porous structure will not be obtained, the performance as a polarizable electrode will be inferior, and manufacture will become difficult. On the other hand, if the above-mentioned quantity is exceeded, there is a tendency for the hardening characteristic of resol type phenol resin (a) to fall, and contraction is large at the time of carbonization, and since it is easy to generate a crack, it is not desirable.

[0034]It is preferred to use an oleophilic compound (B) and a hydrophilic compound (c) with the almost same loadings in this invention. Therefore, when it separates from this range, the stability of an oil-in-water type dispersing element comes to be inferior [ as for compounding ratio / of an oleophilic compound (B) and a hydrophilic compound (c) / (B)/(c) it is preferred that it is the range of 0.3-3, and ] in it.

[0035]The water-soluble polymer composition (A) in which an oleophilic compound dispersion resin Plastic solid consists of the above-mentioned resol type phenol resin (a), a surface-active agent (b), a hydrophilic compound (c), a hardening agent (d), etc., for example, Stirring mixing of the high boiling point oleophilic compound (B) of a fluid is carried out at ordinary temperature, and it is manufactured by heating and stiffening this polymer mixture. Under the present circumstances, generally hardening is carried out at the temperature of 50-90 \*\*.

[0036]The method which crawls on both simultaneously again and mixes a gap or one side on the other continuously or in batch serial by the mixer provided with the stirring wings preferably rotated at high speed as a method of mixing a water-soluble polymer

composition (A) and an oleophilic compound (B) etc. is employable.

[0037]The state where the oleophilic compound (B) distributed in the hydrophilic polymer composition (A) is formed by this stirring operation. The pore diameter of the carbonization resin porous body obtained is mostly determined by the dispersion state of this oleophilic compound (B). In this invention, regulation of a dispersion state, therefore a pore diameter can be attained by choosing and adjusting suitably the kind of surface-active agent (b), quantity, the agitating speed at the time of stirring, the viscosity of a constituent, etc. Easy preliminary experiment can perform selection of these parameters for obtaining the pore diameter to wish, and regulation, and their regulation of the point of simple nature to agitating speed (revolving speed) is preferred.

[0038]By the above methods, in the hardened resol type phenol resin (a), The oleophilic compound dispersion resin Plastic solid which the oleophilic compound (B) distributed is acquired, and after giving the carbonization process which mentions this later, burning and vanishing an oleophilic compound (B), activated carbon block (I) is obtained by carrying out activation.

The manufacturing method phenol resin foaming object of a phenol resin foaming object, For example, a hydrophilic compound (c), a hardening agent (d), etc. which are chosen from the group which consists of resol type phenol resin (a), and evaporated type a foaming agent (e), an oxyalkylene compound and glycerin are mixed, and it is manufactured by carrying out foam curing.

[0039]An evaporated type foaming agent (e) is an oil-soluble fluid which has the boiling point near ordinary temperature preferably.

Specifically, halogenated hydrocarbon, such as alcohols, such as paraffin hydrocarbon, such as butane, pentane, hexane, and heptane, methanol, ethanol, and butanol, and the chlorofluocarbon 123b, ether, and these mixtures can be mentioned.

The boiling point is 30-40 \*\*, and pentane and the chlorofluocarbon 123b have [ among these ] it from being in curing temperature within the limits of resol type phenol resin (a). [ especially preferred ]

[0040]A volatile blowing agent (e) is preferably used at a rate of 0.5 - 15 weight section 0.1 to 20 weight section to resol-type-phenol-resin (a)100 weight section. By making quantity of a volatile blowing agent (e) into this range, it becomes foam which bulk density regulation of the resin foam obtained by excelling in \*\*\*\*\* becomes easy, and has the adjusted open cell. Resin foam is excellent in intensity, is equal to contraction of the material in a carbonization process, and does not produce a crack easily.

[0041]As a hardening agent (d), publicly known various strong acid voltinism compounds already indicated by the paragraph of manufacture of an oleophilic compound dispersion resin Plastic solid can be used. The hydrophilic compound (c) chosen from the group of the oxyalkylene compound and glycerin which were indicated [ in / as a hydrophilic compound (c) chosen from the group of an oxyalkylene compound and glycerin / manufacture of an oleophilic compound dispersion resin Plastic solid ] can be used.

[0042]A hydrophilic compound (c) is usually preferably used at a rate of 5 - 50 weight section one to 100 weight section to resol-type-phenol-resin 100 weight section. When the quantity of a hydrophilic compound (c) is in this range, continuation porosity is moderate and preferred on the hardening characteristic of resol type phenol resin (a).

[0043]To the above mentioned resol type phenol resin (a), a volatile blowing agent (e), the hardening agent (d) and water soluble compounds (c) which consist of inorganic matter or organic acid -- one effort -- or it being alike one by one, and mixed stirring being carried out, and, the obtained cream like stuff -- for example, the inside of the

metallic mold kept warm -- or a phenol resin foaming object can be manufactured by supplying on a double band-like conveyor, carrying out foam curing, and cutting if needed. Since the activated carbon block acquired from this foaming object has many open cells, movement of an electrolysis solution becomes easy. Activated carbon block (II) is obtained carbonization and by carrying out activation by the method of mentioning such a phenol resin foaming object later.

Carbonization of the oleophilic compound dispersion resin Plastic solid which is the carbonization method above and was acquired by making, or a phenol resin foaming object remains these as it is, or after cutting to the plate which has a desired size, it is carried out by calcinating under a non-oxidizing atmosphere, and a carbonization resin porous body is obtained.

[0044]500-1200 \*\* of this carbonization is preferably performed by calcinating at the temperature of 600-900 \*\* preferably especially in the bottom of decompression or Ar gas, helium gas, N<sub>2</sub> gas, CO gas, halogen gas, ammonia gas, H<sub>2</sub> gas, or these mixed gas.

Although there is no restriction in particular in the heating rate at the time of calcination, near 200-600 \*\* disassembly of resin generally starts, it is preferred to carry out temperature up to \*\*\*\*.

[0045]As explained previously, it is burned down by this process, the air bubbles which also followed some remain into resin, and the oleophilic compound in oleophilic compound dispersion resin serves as a carbonization resin porous body.

Activated carbon block (I) and activated carbon block (II) which are especially used for this invention preferably are obtained by carrying out activation treatment of the carbonization resin porous body which is the activation method above and was produced by making under existence of a oxidizing gas.

[0046]Treatment temperature is usually 600-1200 \*\*. If treatment temperature is too high while activation will not fully advance but only what has small specific surface area will be obtained, if treatment temperature is too low, a crack will enter easily.

[0047]Although a oxidizing gas means gas containing oxygen, for example, a steam, carbon dioxide, air, oxygen, etc., these are used as a gaseous mixture with inactive gas, for example, combustion gas, N<sub>2</sub> gas, etc. so that it may be easy to carry out normal

operation. Although the time of exposure to a oxidizing gas is influenced by the kind of oxidizing gas, concentration, treatment temperature, etc., it is required to consider it as the range by which feelings of a carbonization resin porous body are not hurt.

[0048]Activation can also be performed by a chemical activation method in addition to the above-mentioned gas activation method. A chemical activation method is a method of performing carbonization and activation simultaneously, by heating in an inert gas atmosphere, after adding chemicals, such as zinc chloride, phosphoric acid, and a potassium sulfide, to a carbonization resin porous body. Activation can be performed also by the method of using together both the describing [ above ] gas activation method and a chemical activation method.

[0049]thus, activated carbon block (I) and activated carbon block (II) which are obtained -- respectively -- more than 0.15 g/cm<sup>3</sup> has [ more than 0.1 g/cm<sup>3</sup> ] the bulk density more than 0.2 g/cm<sup>3</sup> still more preferably preferably. Even if the output which has the bulk density of this range enlarges specific surface area, the breakage by cut processing does not have intensity highly, and handling nature has the advantage that it is good. As for activated carbon block (I) and activated carbon block (II), it is [ more than 500 m<sup>2</sup>/g ] preferably desirable [ more than 700 m<sup>2</sup>/g ] respectively to have the specific surface area of 1000 thru/or 2000-m<sup>2</sup>/g still more preferably.

[0050]Since it has intercommunicating porosity structure substantially and the carbon matrix is continuing further, in order not to distort or damage, an electrolysis solution can be easily impregnated with the activated carbon block used as the polarizable electrode 2 by this invention, and it is high intensity. Electrical resistance is small and advantageous also at a point excellent in stability.

[0051]Since the activated carbon block used for this invention has small internal resistance also as heavy-gage, it also has the advantage that manufacture of the capacitor of large scale and low resistance is easy.

[0052]When manufacturing a mass polarizable electrode using the conventional activated carbon fiber cloth, Cause high resistance for the textiles which had to laminate thin cloth and carried out point contact for this reason, and also the activated carbon block with which the carbon matrix is continuing to electrical resistance becoming unstable, The mass electric double layer capacitor which did not produce such evil therefore where the performance was stabilized can be manufactured easily.

[0053]The capacitor of low resistance is obtained by using the activated carbon block of the Ohira side as a polarizable electrode. In this case, any means whether the activated carbon block of the Ohira side is manufactured at once or to arrange the activated carbon block of a facet in a plane direction can be taken. When making the Ohira side using conventional powdered activated carbon or activated carbon fiber, the Ohira side must be pressurized uniformly, and since the activated carbon block with which the carbon matrix is continuing has unnecessary application of pressure compared with this being very difficult in practice, the Ohira side is acquired very easily. Since the activated carbon block used for this invention has intensity, it can press the conductive rubber unconstructed a bridge fit in the hole of these activated carbon block surface, and can make very small contact resistance of a charge collector and a polarizable electrode. Therefore, the electric double layer capacitor of the low resistance where the performance was stabilized can be manufactured easily.

[0054]Since the activated carbon block used for this invention has high bulk density, when manufacturing the capacitor of high capacity, it can make volume of a polarizable electrode small, therefore the miniaturization of the size of the whole capacitor of it is attained further again.

[0055]An electrolysis solution is impregnated with the polarizable electrode 2 which consists of an activated carbon block which was explained above in the above-mentioned electric double layer capacitor 1. Although any inorganic and organic substance can be used as an electrolysis solution, especially an inorganic electrolysis solution is preferred. In the case of organic electrolysis liquid, there is a possibility that it may permeate from the rubber which dissolved the rubber used as a frame member or a charge collector depending on a substance, and was dissolved greatly, and electrolysis solution leakage may occur. An inorganic electrolysis solution is obtained by dissolving the electrolyte of an inorganic system in water. As an electrolyte, inorganic acid, an inorganic base, and mineral salt can be used, and organic solvents, such as ethanol, may be included in part.

[0056]As inorganic acid, sulfuric acid, boric acid tetrafluoride, nitric acid, perchloric acid, etc. can be used, and, specifically, sulfuric acid and boric acid tetrafluoride are preferred. Since sulfuric acid in particular does not have fear of the generation of gas like chloride, it is the most preferred.

[0057]As an inorganic base, hydroxide of alkaline metals, such as a potassium hydrate, sodium hydroxide, and calcium hydroxide, and alkaline-earth metals and ammonium hydroxide are preferred.

[0058]As mineral salt, can use alkali metal salt, alkaline earth metal salt, ammonium salt, etc., and specifically, Carbonate, such as chlorides, such as potassium chloride, sodium chloride, a calcium chloride, and ammonium chloride, potassium carbonate, sodium carbonate, and ammonium carbonate, etc. can be mentioned, and a chloride and carbonate are preferred especially.

[0059]It has the advantage that the drainage system electrolysis solution produced by dissolving such an electrolyte has large electric conductivity, and internal resistance is small. The electrolyte used for a drainage system electrolysis solution has a small ion radius enough, since it can go in and out freely in the fine pores of a carbon system polarizable electrode, can reach the fine-pores internal surface easily, therefore can obtain a mass capacitor.

[0060]An electrolyte is usually preferably used in 10 to 70% of the weight of quantity five to 90% of the weight among an electrolysis solution. By using an electrolyte in such a quantity, when accumulating an electric charge, enough ion can be obtained, therefore a mass electric double layer capacitor can be obtained.

[0061]The charge collector 5 joined to the polarizable electrode 2 in which the above-mentioned electrolysis solution is impregnated consists of a charge of a conductive rubber material, and the frame member 4 which unifies and holds this charge collector 5, polarizable electrode 2, and separator 3 consists of a non-conducting rubber material.

[0062]the rubber material used as the charge collector 5 and the frame member 4 -- carrying out -- for example, ethylene-propylene rubber, isobutylene isoprene rubber, a styrene butadiene rubber, and crude rubber can be mentioned. Not being invaded by the electrolysis solution is important for these cross linked rubbers, and to have the acid resistance or the alkali resistance which can bear an inorganic system electrolysis solution is desired. Since a rubber material generally has insulation, when using it as a charge collector, an electrical conducting material is blended into a rubber material. Since the contact resistance of an external terminal and the charge collector 5 is decreased if needed, copper foil can also be installed in a charge collector by electrolytic plating.

[0063]The porous sheet which could use any of a publicly known material conventionally as the separator 3 infixed between the polarizable electrodes 2 and 2, for example, was manufactured from polyethylene, polypropylene, etc., for example, a nonwoven fabric, a synthetic paper, etc. can be mentioned.

[0064]In the electric double layer capacitor 1 which consists of such a member, especially the thing that some conductive rubbers as the charge collector 5 invaded into the lateral part of the polarizable electrode 2 which consists of said activated carbon block, and the polarizable electrode 2 and the charge collector 5 have pasted up firmly by this is preferred. In order to unify the polarizable electrode 2 and the separator 3 firmly, it is preferred that some non-conducting rubbers as the frame member 4 have invaded into the peripheral part of the polarizable electrode 2.

[0065]In order to manufacture such an electric double layer capacitor 1, heat crimping of the unsettled charge collector or unsettled frame member which consists of a rubber material of a non-bridging state can be carried out to the polarizable electrode 2, and it can manufacture efficiently by the method of this invention made to construct a bridge while making a rubber material invade into the polarizable electrode 2 in this case.

[0066]Namely, the manufacturing method of the electric double layer capacitor 1 concerning this invention, By carrying out heat crimping of the unsettled charge collector which becomes an outer surface of the polarizable electrode which consists of an activated carbon block, above desirable activated carbon block (I), or (II) from

conductive sheep cross linked rubber, While arranging the process (1) of joining said polarizable electrode and a charge collector, and the couple of said polarizable electrode so that an inner surface may counter, By carrying out heat crimping of the process (2) of infixing a separator between these inner surfaces, and the unsettled frame member which becomes a peripheral face of the polarizable electrode in which the separator was infixed between said inner surfaces from non-conducting sheep cross linked rubber, It consists of a process (3) of unifying said polarizable electrode and a separator by a frame member, and a process (4) which impregnates with an electrolysis solution each of the polarizable electrode joined to said charge collector.

[0067]If the electric double layer capacitor 1 illustrated in the method of this invention is hereafter explained concretely as an example, First, activated carbon block (I) or (II) is cut and cut, carry out heat crimping of the conductive rubber sheet unconstructed a bridge to one side of the polarizable electrode 1 operated orthopedically and obtained in predetermined size, and non-cross linked rubber material is made to construct a bridge over it, and an activated carbon block and the charge collector made of conductive rubber are pasted up, and it unifies. By the process (1) of carrying out heating compression of the conductive rubber sheet unconstructed a bridge, some conductive rubbers enter into the above-mentioned resin porous body or resin foam, and it pastes such an activated carbon block strongly.

[0068]Drawing 3 is a microphotograph in which the section of the layered product of the activated carbon block (polarizable electrode 2) and conductive rubber (charge collector 5) which were produced as mentioned above is shown. This figure shows clearly the state where the rubber material entered into the surface part of an activated carbon block. In this way, the charge collector 5 and the polarizable electrode 2 are firmly joined by what is called anchor effect.

[0069]Under the present circumstances, the charge collector in which the metal layer formed in the outer surface, for example by plating or other means was formed may be used. Thus, it is a clip, for example considering the nonwoven fabric made from polypropylene as the separator 3 among the polarizable electrodes 2 and 2 of two sheets which installed the charge collector 5. [Process (2)] Arrange the unsettled frame member which consists of unconstructed bridge non-conducting rubber which has the opening 7 for deaeration and electrolysis solution pouring, and carry out heating compression, the circumference of the polarizable electrode 2 is made to construct a bridge from a charge collector, and it seals. Thus, by the process (3) of unifying the polarizable electrode 2 and the separator 3 by the frame member 4, it enters into the activated carbon block some of whose non-conducting rubbers which constitute the frame member 4 constitute the polarizable electrode 2 like the case where it is shown in drawing 3, and pastes up strongly.

[0070]Subsequently, the thing for which the air in a cell is exhausted from the opening 7 formed in the frame member 4, and an opening is plugged up after pouring in an inorganic system electrolysis solution, for example, sulfuric acid, preferably and making the inside of a cell full, an electrolysis solution and [Process (4)] The electric double layer capacitor 1 can be manufactured.

[0071]As mentioned above, although this invention has been concretely explained by making into an example the electric double layer capacitor shown in drawing 1 and 2, The frame member which consists of non-conducting rubber which the electric double layer capacitor concerning this invention is not limited to these modes, but encloses the peripheral face of a polarizable electrode and a separator, and unifies these, As long as it is composition provided with the charge collector which consists of conductive

rubber to which each of the outer surface of said polarizable electrode adheres, they may be what kind of composition and shape. The manufacturing method of the electric double layer capacitor concerning this invention, Heat crimping of the unsettled frame member or unsettled charge collector which becomes a polarizable electrode from non-cross linked rubber material can be carried out, what is necessary is just to be able to make some cross linked rubber materials which constitute a frame member or a charge collector invade into the lateral part or peripheral part of a polarizable electrode, and the turn in particular of each process is not limited.

[0072]The electric double layer capacitor of this invention can be used as a capacitor for boost charge, and can be used for various fields of the others which are a power supply for backup of the computer system as which the repeat frequency of rapid charge and discharge is required by a high current, a power supply for engine starters, etc., for example, the following, for the outstanding characteristic.

1) power supply [, such as a radio control car, ] for small size electric toys: -- the electric double layer capacitor of this invention is markedly boiled compared with the conventional rechargeable batteries, such as a nickel-Cd cell, and can carry out boost charge at an early speed (ten to 1000 times). Although charge took 1 to 10 hours with the conventional rechargeable battery, if the electric double layer capacitor of this invention is used, it can be charged in 0.5 to 5 minutes whether it is \*\*\*\*, and, specifically, can be especially used as power supplies for small size electric toys, such as a radio control car. Performance degradation which becomes a problem with a rechargeable battery at the time of boost charge is not observed.

2) The power supply of a bicycle head lamp etc. : the current of an electric organ can be stored in the electric double layer capacitor of this invention temporarily, and a head lamp can be made to \*\*\*\* by making it discharge at the time of an electric organ stop. When a bicycle runs a downward slope and an uphill, by using this system properly, it can save labor remarkably. Since it is made to \*\*\*\* also in a stop of a bicycle and gets, it excels on safety measures. Since the conventional electric double layer capacitor had only the capacity to tens farads, it was too small for the power supply of a head lamp etc., but since the electric double layer capacitor of this invention has the capacity of a hundreds farad order, such a use is possible for it. Since the electric double layer capacitor of this invention does not have the performance degradation by charge and discharge, it can be used semipermanently. It is usable also to the power supply of bicycle loading radio etc.

3) A hybrid capacitor with rechargeable batteries, such as hydraulic power and wind power generation : in order to correspond to the high current of power generation peak periods, such as hydraulic power and wind power generation, since amperage rating is small, much quantity is required for a rechargeable battery. On the other hand, although the conventional capacitor can respond to a high current, to the power supply of use, capacity is always small. Then, a capacitor and a rechargeable battery are made to hybridize, it can use for a capacitor, and a capacitor carries out the role of the buffer from a rechargeable battery in this case. Since it becomes unnecessary to use a lot of rechargeable batteries in order to become possible to store the electrical and electric equipment without futility and to correspond to a high current by this system using the electric double layer capacitor of this invention, a power storage system can be miniaturized. Since the capacitor of this invention does not have the performance degradation by charge and discharge, the life of the whole power storage system is remarkably extensible.

4) The power supply of health apparatus etc. : the electrical and electric equipment generated using the human power spent on a workout, the health apparatus for muscular



power strengthening, etc. is stored in the electric double layer capacitor of this invention, and this can be used for the power supply of a display or lighting. Since the electric double layer capacitor of this invention does not have the performance degradation by charge and discharge, it can be used semipermanently. There are also no worries about the environmental pollution which becomes a problem with a rechargeable battery etc.

An energy recovery device at the time of elevator descent or a train stop : 5) The potential energy of an elevator, Using the electric double layer capacitor of this invention, kinetic energy, such as a train, can be collected as electrical energy, and can be conserved, and recycle employment of this can be carried out to the power supply of an elevator rise and train start. Since the capacitor of this invention does not have the performance degradation by charge and discharge, it can be equal to prolonged use, and a high current can be sent, and moreover, since charge and discharge efficiency is close to 100%, the electrical and electric equipment obtained by energy conversion can be stored effectively. This stored electrical and electric equipment can expect remarkable energy saving by using at the time of the start (rise) which needs the biggest energy.

[0073]

[Effect of the Invention]In this invention, the activated carbon block was used as a polarizable electrode.

Therefore, the degree of high bulk density, high intensity, and a large-sized polarizable electrode can manufacture now easily.

Since the charge collector had pasted up strongly with the polarizable electrode, application-of-pressure maintenance of the cell became unnecessary, and the electric double layer capacitor manufactured by the method of this invention became possible [ manufacturing the capacitor of low internal resistance with large scale ].

[0074]the activated carbon block used for this invention -- activated carbon block (I) or (II) preferably, Since the carbonization resin is continuing, electrical resistance is low, intensity is high and processability is still better, the polarizable electrode of various shape can manufacture easily, and it can be adapted for an extensive kind of capacitor.

[0075]In manufacturing the capacitor of large scale and low resistance especially, It can be chosen arbitrarily whether the polarizable electrode of the Ohira side is manufactured to \*\*\*\*\* or after manufacturing the polarizable electrode of a facet, the Ohira side is arranged and formed to a plane direction, Only by carrying out heating compression of the conductive rubber sheet which is a precursor of a charge collector about all the flat surfaces of a polarizable electrode unconstructed a bridge by both of the methods, the polarizable electrode of the Ohira side in which the charge collector was installed strongly can manufacture easily, and the industrial value is large. Since the compound slack synthetic resin is furthermore used as the raw material, there is little content of an impurity and it is inertness electrochemically. For this reason, the early good characteristic is maintainable over a long period of time.

[0076]According to this invention, since conductive rubber was used as a charge collector, a polarizable electrode and a charge collector can paste up firmly according to an anchor effect (refer to drawing 3), and can make contact resistance small further again.

[0077]As mentioned above, from manufacture of the electric double layer capacitor of large scale and low resistance having been attained by this invention. In the conventional rechargeable batteries, such as a power supply for backup of the computer system as which the repeat frequency of rapid charge and discharge is required by a high



current, a power supply for engine starters, an accumulation-of-electricity object for electrical energy recovery, and a power supply at the time of a motor startup, the utilization to the field which was short-life and was difficult to correspond came to be expected.

[0078]

[Example] Hereafter, a reference example and a comparative example are added to an example, and this invention is explained still in detail.

[0079]

[Reference example 1] As resol-type-phenol-resin (abbreviation resole resin) 100 weight section and a surface-active agent, As sulfuric acid ester sodium salt 10 weight section of 2 mol of polyoxyethylenes addition of castor oil, and polyoxyalkylene, A degree of polymerization as polyethylene-glycol (abbreviation PEG) 50 weight section and high boiling point oleophilic compound of 14, Enough liquid paraffin 50 weight section with a high speed mixer as a hardening agent after stirring, After having added Para toluenesulfonic acid 20 weight section, having stirred again, slushing the mixture in the metallic mold and covering, the block of the phenol resin Plastic solid which the oleophilic compound of bulk density  $1.1 \text{ g/cm}^3$  distributed was acquired by neglecting it in 70 \*\* air oven for 1 hour.

[0080] This Plastic solid block is cut in 12 cm long, 12 cm wide, and thickness of 0.5 cm, The resin board of these two sheets was put into the muffle furnace, under a nitrogen atmosphere, to the temperature of 700 \*\*, temperature up was carried out and it heated with the heating rate of 60 \*\*/hour, after holding this temperature for 1 hour, it cooled, and 8.8 cm long, the side of 8.8 cm, 0.36 cm in thickness, and the board coal-ized resin porous body of  $0.7 \text{ g/cm}^3$  bulk density were obtained.

[0081] It cooled, after carrying out temperature up of this board coal-ized resin porous body to 850 \*\* furthermore and holding for 30 hours in the atmosphere which threw in the steam in nitrogen gas. The bulk density of obtained activated carbon block (I), intensity, and benzene adsorption capability were investigated. The result is shown in Table 1.

[0082]

[Reference example 2] Resole resin 100 weight section, Para toluenesulfonic acid 10 weight section as a hardening agent, After slushing this mixture in a metallic mold after fully stirring dichlorotrifluoroethane 0.5 weight section as a foaming agent with a high speed mixer, and covering, by neglecting it in 80 \*\* air oven for 30 minutes, The block of the phenol resin foaming object of bulk density  $0.4 \text{ g/cm}^3$  was acquired.

[0083] Cut this foaming object block like the block of the reference example 1 in 12 cm long, 12 cm wide, and thickness of 0.5 cm, and put the resin board of these two sheets into a muffle furnace, and it is calcinated like the reference example 1, 10 cm long, the side of 10 cm, 0.41 cm in thickness, and the board coal-ized resin porous body of bulk density  $0.39 \text{ g/cm}^3$  were obtained. Furthermore, activation treatment of this board coal-ized resin porous body was carried out like the reference example 1.

[0084] The bulk density of obtained activated carbon block (II), intensity, and benzene adsorption capability were investigated. The result is shown in Table 1.

[0085]

[Table 1]

表 1

	嵩密度 g/cm <sup>3</sup> )	圧縮強度 ( kg/cm <sup>2</sup> )	ベンゼン吸着能 (W t %)
参考例 1 活性炭ブロック (I)	0. 5 7	2 0 0	4 5
参考例 2 活性炭ブロック (I I)	0. 2 9	6 0	4 8

[0086]

[Work example 1] Shaping processing of activated carbon block (I) obtained by the reference example 1 was carried out to 8 cm long, 8 cm wide, and 0.2-cm-thick size using a band saw and sand paper, and it was considered as the polarizable electrode of the couple.

[0087] The 10-cm angle of the unvulcanized ethylene propylene conductive rubber (volume resistance 9 ohm-cm after bridge construction) which contains acetylene black 80 weight section to ethylene propylene rubber 100 weight section, After carrying the above-mentioned polarizable electrode on a 0.4-mm-thick sheet, it maintained for 5 minutes at 180 \*\*, having put these into the metallic mold and having put the pressure of 44 kg/cm<sup>2</sup> with the hotpress. The bridge construction conductive rubber as a charge collector was stuck to one side of activated carbon block (I) by this operation by pressure.

[0088] Via the nonwoven fabric made from polypropylene (separator) which processed the polarizable electrode of the two above-mentioned sheets with the surface-active agent, It was made to counter so that a polarizable electrode and a separator may face each other, respectively, and the unconstructed bridge non-conducting ethylene propylene rubber as a sealing agent has been arranged around the three way type of a polarizable electrode between charge collectors band-like [ of 1 cm x 0.5 cm of sections ]. Put the pressure of 7 kg/cm<sup>2</sup> with the hotpress, and heat for 30 minutes, the bridge was made to put this thing into a metallic mold and to construct at 140 \*\*, and the cell was obtained.

[0089] It impregnated with sulfuric acid solution, exhausting the air which makes the inside of a container a vacuum and the polarizable electrode holds, after turning the opening of a cell upwards, installing in resisting pressure glassware and pouring in sulfuric acid solution slowly to the upper part of a charge collector 35% as an electrolysis solution.

[0090] After several minute progress and the inside of a container were returned to atmospheric pressure, the electrolysis solution was added, it checked that the liquid levels of the electrolysis solution which repeated operation same as the above several times, and poured it in did not decrease in number, and the impregnation operation of the electrolysis solution was ended. The excessive electrolysis solution was eliminated from the opening, and to this opening, heating compression was carried out similarly, it constructed the bridge and closed after installing the above-mentioned unconstructed bridge non-conducting rubber as a sealing agent, and the electric double layer capacitor was obtained. Then, copper foil was installed by electrolytic plating on both the charge

collectors of this capacitor.

[0091]The copper plate was stuck by pressure on both the charge collectors of the obtained capacitor, and it was considered as the terminal for measurement, and charged from both these terminals to 1V by the direct current 1A with the charging and discharging device, and it discharged by 1A until it was set to 0V after that. This operation was repeated and capacity and internal resistance were measured to the 5th time. A measurement result is shown in Table 2.

[0092]

[Work example 2]Activated carbon block (II) of the reference example 2 was used, and the cell made of rubber was manufactured by the same method as Example 1. The photograph which observed under the microscope signs that the charge collector was strongly installed in this activated carbon block is shown in drawing 3. The capacity and internal resistance of the manufactured capacitor were measured. A measurement result is shown in Table 2.

[0093]

[Work example 3]Activated carbon block (II) of the reference example 1 was used, the cell made of rubber was manufactured by the same method as Example 1 using the isobutylene isoprene rubber (1ohm of volume resistivity and cm after bridge construction) which contains 80 weight sections of Mitsubishi carbon black 3750 as conductive rubber, and capacity and internal resistance were measured. A measurement result is shown in Table 2.

[0094]

[Table 2]

表 2

キャパシタの物性	実施例 1	実施例 2	実施例 3
分極性電極重量 (g)	1 5	9 . 4	1 5
容 量 (F)	6 9 0	3 4 0	7 2 0
内部抵抗 (mΩ)	1 8	3 7	1 7

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a perspective view showing one embodiment of the electric double layer capacitor of this invention.

[Drawing 2] It is an A-A line sectional view of drawing 1.

[Drawing 3] It is a copy figure of the section microphotograph of jointing of an activated carbon block and conductive rubber in the electric double layer capacitor manufactured by the method of this invention.

[Drawing 4] It is a section microphotograph of jointing of an activated carbon block and conductive rubber in the electric double layer capacitor manufactured by the method of this invention.

[Description of Notations]

- 1 -- Electric double layer capacitor
- 2 -- Polarizable electrode
- 3 -- Separator
- 4 -- Frame member
- 5 -- Charge collector
- 6 -- Copper plating layer
- 7 -- Opening for electrolysis solution pouring

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

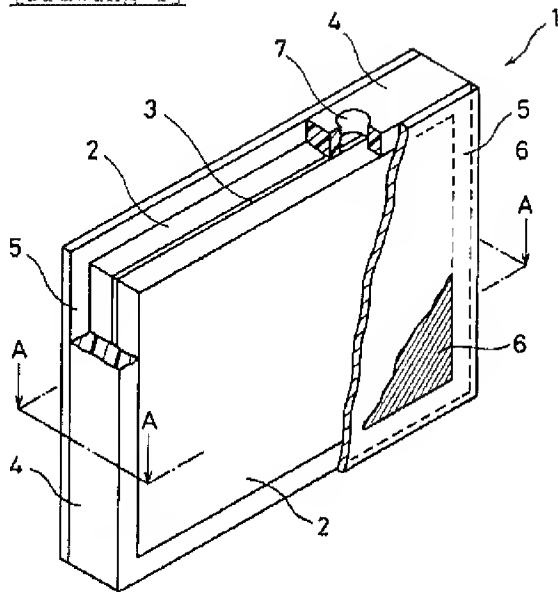
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

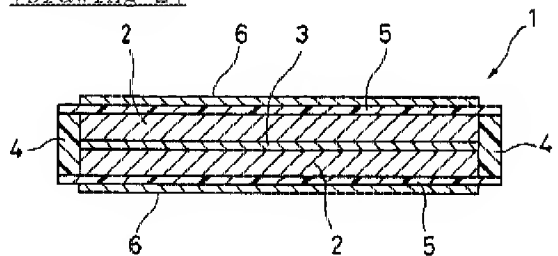
**DRAWINGS**

---

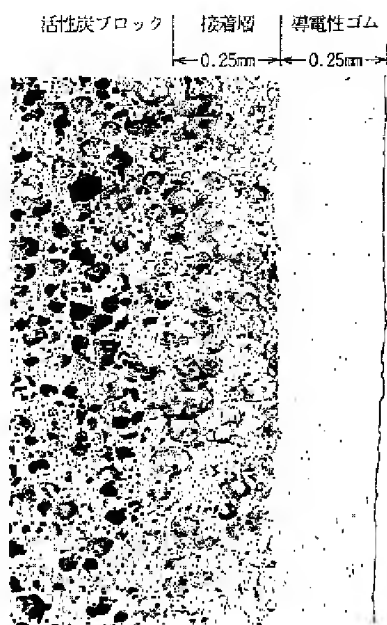
[Drawing 1]



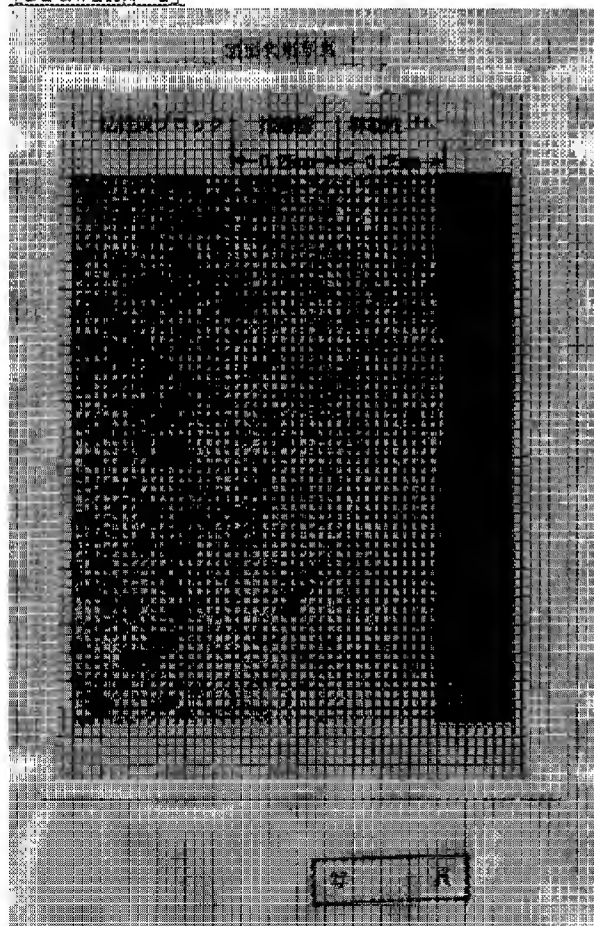
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-217803

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)IntCl.<sup>5</sup>

H01G 9/00

識別記号

301 A 7924-5E

F 7924-5E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9(全12頁)

(21)出願番号 特願平3-355979

(22)出願日 平成3年(1991)12月20日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 横山 恵一

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 松原 照男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 村上 正剛

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

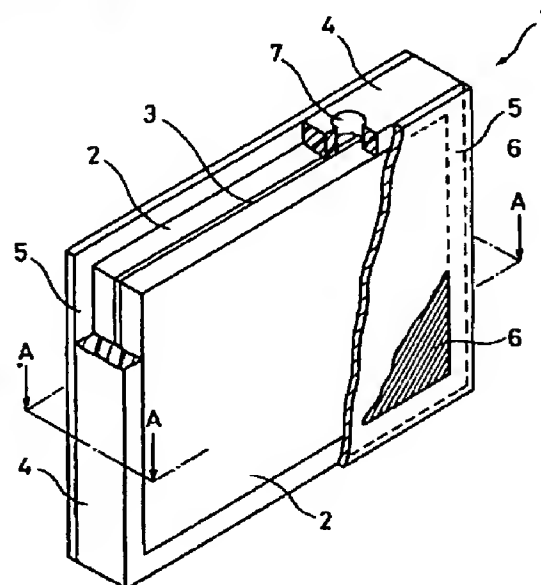
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ、その製造方法およびその用途

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 電解液が含浸された活性炭ブロックからなり、かつ内側表面が対向するように配置される1対の分極性電極2、2と、この分極性電極の対向する内側表面間に介装されるセパレータ3と、分極性電極およびセパレータの外周面を囲う非導電性ゴムからなる枠部材4と、分極性電極の外側表面の各々に付着される導電性ゴムからなる集電体5、5とを備えることを特徴としている。

【効果】 分極性電極として活性炭ブロックを使用することにより、高嵩密度、高強度、かつ大型の分極性電極が容易に提供され、また集電体として導電性ゴムを使用することにより、分極性電極と集電体とが強固に接着しているため、大容量で内部抵抗の低い電気二重層キャパシタの製造が可能となった。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液が含浸された活性炭ブロックからなり、かつ内側表面が対向するように配置される1対の分極性電極と、該分極性電極の対向する内側表面間に介装されるセパレータと、前記分極性電極およびセパレータの外周面を囲う非導電性ゴムからなる枠部材と、前記分極性電極の外側表面の各々に付着される導電性ゴムからなる集電体とを備えることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 前記分極性電極としての活性炭ブロックが、嵩密度が $0.1\text{ g/cm}^3$ 以上、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭化、賦活された親油性化合物分散樹脂成形体からなることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 前記分極性電極としての活性炭ブロックが、嵩密度が $0.1\text{ g/cm}^3$ 以上、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭化、賦活されたフェノール樹脂発泡成形体からなることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 前記活性炭ブロックからなる分極性電極の外側部に、前記集電体としての導電性ゴムの一部が侵入しており、これによって前記分極性電極と前記集電体とが強固に接着していることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】 前記活性炭ブロックからなる分極性電極の外周部に、前記枠部材としての非導電性ゴムの一部が侵入しており、これによって前記分極性電極と前記枠部材とが強固に接着していることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】 前記導電性ゴムからなる集電体の外側表面に銅メッキ層が設けられていることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】 活性炭ブロックからなる分極性電極の外側表面に導電性未架橋ゴムからなる未処理集電体を加熱圧着することによって、前記分極性電極と集電体とを接合する工程と、前記分極性電極の一対を内側表面が対向するように配置するとともに、該内側表面間にセパレータを介装する工程と、前記内側表面間にセパレータが介装された分極性電極の外周面に、非導電性未架橋ゴムからなる未処理枠部材を加熱圧着することによって、前記分極性電極およびセパレータを枠部材で一体化する工程と、前記集電体と接合された分極性電極の各々に電解液を含浸させる工程とからなることを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項8】 請求項1に記載の電気二重層キャパシタを包含する急速充電用蓄電器。

【請求項9】 請求項1に記載の電気二重層キャパシタを用いた電動玩具。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気二重層キャパシタに関し、より詳しくは、炭素系の分極性電極を使用した、従来の鉛蓄電池、Ni-Cd蓄電池の二次電池等の用途に使用可能な大容量、大電流の電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】近年、電子機器のバックアップ用電源として、長寿命で高速充電が可能な電気二重層キャパシタが用いられている。電気二重層キャパシタは、分極性電極とこの分極性電極に接触する電解液とからなり、これらの界面で正負の電極が対向して配列分布する電気二重層に電荷を蓄積する一種のコンデンサであり、電気二重層の容量は電極界面の面積に依りて大きくなる。

【0003】また、この種の電気二重層キャパシタは、急速充電ができることが望まれ、そのためには分極性電極である活性炭層の電気抵抗が低いこと、集電体と分極性電極との接触抵抗が低いことなどが要求される。また、小型大容量化のためには活性炭の嵩密度が高いこと、電気化学的に不活性なこと等が必要である。さらに、分極性電極は、低コストで製造しうることにも要求される。

【0004】従来より、このような目的を満足させるべく様々な電気二重層キャパシタが提案されており、無機電解質溶液系のキャパシタとしては、特開昭61-110416、特開昭62-243313、特開平1-102914号公報等に記載された電気二重層キャパシタが知られている。

【0005】具体的には、例えば特開昭62-243313号公報に開示された電気二重層キャパシタの製造方法では、非導電性未加硫ゴムシートの下面に導電性未加硫ゴムシートを圧着し、非導電性未加硫ゴムシートの凹部に活性炭粉末と硫酸からなるペーストを充填し、セパレータを介してペースト電極が対向するように合体し、次いで所望の大きさに切断分離して基本セルを製造する。次に、分離した基本セルを積層して金属製の外装ケースに入れ、リード電極を設置後、積層体を圧縮しながらかしめ封口した後、加熱処理して架橋接着することにより、キャパシタが製造される。

【0006】しかしながら、このような粉末活性炭を分極性電極として用いた場合には、活性炭どうしの接触抵抗を下げ、さらに嵩比重を上げるために、加圧状態でセルを保持する必要がある。また、分極性電極の外側表面に集電体を設けた場合、加圧状態でセルを保持することは、集電体と活性炭との接触抵抗を下げるために不可欠な条件となる。ところが、上記のようなセルを積層したキャパシタでは、各セル毎の圧縮圧力を所定の値に維持することが困難であり、したがって、製品毎に性能がバ



ラつくという問題があった。また、粉末活性炭を分極性電極の製造に用いた場合、分極性電極の内部抵抗を小さくするために表面積を大きくし、かつその容量を大きくするために厚肉にすると、分極性電極内部に加わる圧力が不均一になり、したがって一定かつ安定した性能の電気二重層キャパシタを製造することが困難であるという問題があった。さらに、粉末活性炭からなる分極性電極では、製品の性能を均一にするためには、粒子径、粒度分布等の管理が必要で面倒であるという問題もあった。

【0007】分極性電極の材料としては、このような粉末活性炭の他に、活性炭繊維が知られている。たとえば、特開昭61-203622号公報には、活性炭繊維からなる布の一面にアルミニウム溶射層を形成し、このアルミニウム溶射層とステンレススチールからなる電極ケースとをスポット溶接した分極性電極を一对用意し、各々に有機電解質溶液を含浸させ、セパレータを介して重ね合わせてケースに装着し、該ケースをかしめ封入した電気二重層キャパシタが開示されている。ところが、活性炭繊維からなる分極性電極にあっても、繊維間の接触抵抗および分極性電極と集電体である電極ケースとの接触抵抗を小さくするために、加圧状態でセルを保持する必要があり、この場合にもやはりセル毎の圧縮圧力を所定値に維持することが困難であった。さらに活性炭繊維からなる分極性電極では、大面積かつ厚肉とすると電極内部に加わる圧力を均一とすることが困難であり、繊維間の接触抵抗を充分に小さくできない他、均一な性能の製品を提供するには繊維径等の管理が不可欠であるなど、粉末活性炭からなる分極性電極と同様の問題点を有していた。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決しようとするものであって、分極性電極の内部抵抗、集電体と分極性電極との接触抵抗等が小さく、かつ大容量であり、さらに加圧状態でセルを保持する必要がなく、均一な性能を有する電気二重層キャパシタ、およびこのような電気二重層キャパシタを効率よく製造できる方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る電気二重層キャパシタは、電解液が含まれた活性炭ブロックからなり、かつ内側表面が対向するように配置される1対の分極性電極と、該分極性電極の対向する内側表面間に介装されるセパレータと、前記分極性電極およびセパレータの外周面を囲う非導電性ゴムからなる枠部材と、前記分極性電極の外側表面の各々に付着される導電性ゴムからなる集電体とを備えることを特徴としている。

【0010】本発明に係る電気二重層キャパシタの製造方法は、活性炭ブロックからなる分極性電極の外側表面に導電性未架橋ゴムからなる未処理集電体を加熱圧着することによって、前記分極性電極と集電体とを接合する

工程と、前記分極性電極の一对を内側表面が対向するように配置するとともに、該内側表面間にセパレータを介装する工程と、前記内側表面間にセパレータが介装された分極性電極の外周面に、非導電性未架橋ゴムからなる未処理枠部材を加熱圧着することによって、前記分極性電極およびセパレータを枠部材で一体化する工程と、前記集電体と接合された分極性電極の各々に電解液を含浸させる工程とからなることを特徴としている。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る電気二重層キャパシタおよびその製造方法を具体的に説明する。

【0012】先ず、本発明に係る電気二重層キャパシタの好ましい一態様を、図1および図2を参照して説明する。図1は本発明に係る電気二重層キャパシタの好ましい一態様を示す一部切欠き斜視図であり、図2は、図1中のA-A線断面図である。

【0013】図1および図2に示すように、この電気二重層キャパシタ1は、一对の分極性電極2、2の内側表面間に、セパレータ3が介装されており、これらの分極性電極2、2とセパレータ3との外周面は、枠部材4によって取り囲まれている。また、分極性電極2、2の外側には、それぞれ導電性ゴムからなる集電体5、5が配設されている。なお、分極性電極2、2には、電解液が含まれている。

【0014】分極性電極2は、本発明によれば、略平板状の活性炭ブロックからなり、この分極性電極2の外側表面は集電体5と接着されている。集電体5は、略平板状の導電性ゴムからなり、その外側表面には、好ましくは銅メッキ層6が設けられている。この銅メッキ層は端子として役立つが、他の従来普通的手段で端子を取り付けることができる。また、分極性電極2の外周面は、分極性電極2、2およびセパレータ3を一体化するために、枠部材4に接着されており、この枠部材4は、非導電性ゴムから形成され、その側面に電解液を注入するための開口部7を有する。

【0015】このような電気二重層キャパシタ1において、分極性電極2としては、本発明によれば、活性炭ブロックが用いられる。この明細書において活性炭ブロックとは、内部に連続気孔を有しかつ賦活された炭化樹脂多孔体のブロックを意味する。本発明に特に好ましく用いられる活性炭ブロックは、フェノール樹脂中に親油性化合物を分散させて成形したものである親油性化合物分散樹脂成形体を炭化、賦活することにより得られる活性炭ブロック(1)およびフェノール樹脂の発泡成形体を炭化、賦活することにより得られる活性炭ブロック(1)等であり、この親油性化合物分散樹脂成形体およびフェノール樹脂の発泡成形体は、例えば下記の方法により製造することができる。

親油性化合物分散樹脂成形体の製造方法

活性炭ブロック(1)は、炭化時に燃焼して消失しうる

親油性化合物をフェノール樹脂中に分散させ、得られた分散物を常法により成形したのち、この成形体(親油性化合物分散樹脂成形体)を炭化し、次いで賦活することによって製造することができる。

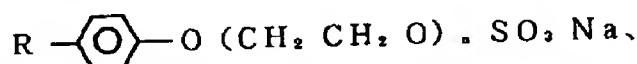
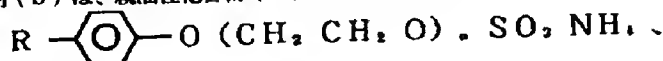
【0016】親油性化合物分散樹脂成形体は、基本的には、まず水溶性重合体であるレゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体組成物(A)と親油性化合物(B)との混合物を硬化させて調製される。

【0017】上記の水溶性重合体組成物(A)の主成分として用いられるレゾール型フェノール樹脂(a)は、例えばフェノール1モルとホルムアルデヒド1~3モルとをアルカリ性触媒の存在下で加熱縮合させて得られる液状物である。

【0018】アルカリ性触媒としては、例えばNaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N等が用いられる。縮合反応は一般に80~100℃の温度で行われ、次いで固形分が60~80%になるまで減圧下で留去する。こうして得られる液状物、すなわちレゾール型フェノール樹脂(a)は通常、常温で100~20000cpsの粘度を有する。

【0019】水溶性重合体組成物(A)は、水溶性重合体であるレゾール型フェノール樹脂(a)の他に、例えば分散剤としての非イオン系もしくは陰イオン系の界面活性剤(b)、オキシアルキレン化合物およびグリセリンからなる群から選ばれる親水性化合物(c)、レゾール型フェノール樹脂(a)の硬化剤(d)、好ましくは無機酸または有機酸を含有している。

【0020】界面活性剤(b)は、親油性化合物(B)\*



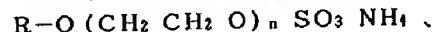
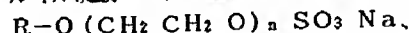
【0023】(ここでRは炭素数6~20の炭化水素基)などが挙げられる。この内、ヒマシ油にエチレンオキサイドを好ましくは2~10モル付加させた化合物の硫酸エステル塩は、ヒマシ油系非イオン性界面活性剤との相溶性に優れ、かつ整泡力が良いので最も好ましい。

【0024】このような界面活性剤(b)は、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは1~10重量部の割合で用いられる。界面活性剤の量がこの範囲にあると、親油性化合物(B)の分散が良く、層分離を生じず、また、レゾール型フェノール樹脂の硬化特性が良好となる傾向がある。

【0025】レゾール型フェノール樹脂(a)の硬化に用いられる硬化剤(d)としては、公知の種々の酸性化合物、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等の無機酸、フェノールスルホン酸、ベンゼン

\*を水溶性重合体組成物(A)中に安定的に分散させる働きをなすもので、好ましくは非イオン系界面活性剤または陰イオン系界面活性剤等が挙げられる。非イオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレン高級アルコールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシアルキレン高級脂肪族エステル、ポリオキシアルキレン高級脂肪族エステルのフェノール変性物、およびポリオキシアルキレンソルビタン高級脂肪族エステルなどを好ましく用いることができる。これら化合物において、高級脂肪族基としては、例えばカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、アラギン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、大豆油、ヒマシ油などから誘導される基を挙げることができる。

【0021】また、陰イオン系界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン系縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩などを挙げることができる。これらのうちでは、前記の非イオン系界面活性剤と併用する場合には、これとの相溶性を有し、レゾール型フェノール樹脂(a)の特性を損なわずかつ整泡力のあるものが好ましく、その例としては、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、例えば下記式で表される化合物



【0022】

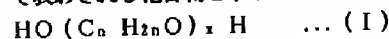
【化1】

※ンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタクレゾールスルホン酸、レゾルシノールスルホン酸、ブチルスルホン酸、プロピルスルホン酸などの有機酸、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。硬化剤の使用量は、通常レゾール型フェノール樹脂100重量部に対し、3~30重量部である。

【0026】水溶性重合体組成物(A)に含まれるオキシアルキレン化合物およびグリセリンからなる群から選ばれる親水性化合物(c)は、常温で液体であり、かつ高沸点の化合物であることが好ましい。なお、ここで高沸点化合物とは、その沸点がレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化の際の加熱温度範囲より高い化合物を意味し、好ましくは100℃以上の沸点を有する化合物である。親水性化合物(c)は、その沸点が低いとレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化工程で気化発泡し、活性炭多孔体中に粗大な細胞を形成することがあるので好

ましくない。

【0027】親水性化合物(c)として使用しうるオキシアルキレン化合物としては、例えば下記一般式(I)で表わされる化合物を挙げることができる。



上記式中、nは2または3を表し、xの範囲は $2 \leq x \leq 100$ である。

【0028】一般式(I)で示されるオキシアルキレン化合物としては、具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、重合度100未満のポリプロピレングリコール等を例示することができる。これら化合物(c)としては、ジプロピレングリコール、分子量が300~800のポリプロピレングリコール、グリセリンが、レゾール型フェノール樹脂(a)との相溶性が良く、かつ系の粘度を大きく変動させないため好ましい。

【0029】このようなオキシアルキレン化合物およびグリセリンから選択される親水性化合物(c)は、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、通常1~100重量部、好ましくは10~80重量部の割合で用いられる。

【0030】親水性化合物(c)の量が前記範囲にあると、以下で述べる親油性化合物(B)の水中油型としての分散性が良好となる傾向があり、また、レゾール型フェノール樹脂(a)の硬化特性が良くなる傾向にある。したがって、常温で非液体の水溶性化合物、例えば重合度が100を超えるポリエチレングリコール、PVA(ポリビニルアルコール)などは常温でのレゾール型フェノール樹脂(a)との分散性が劣り、また、これらの水溶性化合物とレゾール型フェノール樹脂(a)とを高温で混合したとしても、常温での粘度が高く、十分な整泡性を得られないことがある。

【0031】上記の成分を含む親水性重合体組成物(A)と混合される親油性化合物(B)は、その沸点がレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化の際の加熱温度範囲より高い化合物であって、好ましくは100℃以上の沸点を有する化合物を言う。具体的には、例えばオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、灯油、流動パラフィン、鉱物油等の直鎖状または分枝状炭化水素化合物、トルエン、キシレン等の芳香族化合物などを挙げることができる。これらの内、レゾールと粘度が近似しており、混合した際に安定な水中油型分散系を作ることができるため、流動パラフィンが特に好ましい。

【0032】このような親油性化合物(B)は、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、通常1~100重量部、好ましくは10~80重量部の割合で用いられる。

【0033】親油性化合物(B)の量が少なすぎると、望ましい多孔構造を有する樹脂多孔体を得られず、分極性電極としての性能が劣り、また、製造が困難になる。

一方、上記の量を超えると、レゾール型フェノール樹脂(a)の硬化特性が低下する傾向があり、炭化時に収縮が大きく、クラックが発生しやすいため好ましくない。

【0034】本発明では親油性化合物(B)と親水性化合物(c)とはほぼ同じ配合量で用いることが好ましい。したがって、親油性化合物(B)と親水性化合物(c)との配合比(B)/(c)は0.3~3の範囲であることが好ましく、この範囲を外れると、水中油型分散体の安定性が劣るようになる。

【0035】親油性化合物分散樹脂成形体は、例えば、上記レゾール型フェノール樹脂(a)、界面活性剤(b)、親水性化合物(c)および硬化剤(d)などからなる水溶性重合体組成物(A)と、常温で液体の高沸点親油性化合物(B)とを攪拌混合し、この重合体混合物を加熱して硬化させることにより製造される。この際、硬化は一般に50~90℃の温度で実施される。

【0036】水溶性重合体組成物(A)および親油性化合物(B)を混合する方法としては、好ましくは高速で回転する攪拌翼を備えたミキサー等で連続的にまたは回分的に、両者を同時にまたはいずれか一方を他方に逐次に混合する方法を採用することができる。

【0037】この攪拌操作により、親油性化合物(B)が親水性重合体組成物(A)中に分散した状態が形成される。この親油性化合物(B)の分散状態により、得られる炭化樹脂多孔体の気孔径がほぼ決定される。本発明において分散状態、したがって気孔径の調節は、界面活性剤(b)の種類、量、攪拌時の攪拌速度、組成物の粘度等を適宜に選択、調節することにより達成できる。希望する気孔径を得るためのこれらのパラメーターの選択、調節は簡単な予備実験により行うことができ、簡便性の点から、攪拌速度(回転速度)の調節が好ましい。

【0038】上記のような方法により、硬化したレゾール型フェノール樹脂(a)中に、親油性化合物(B)が分散した親油性化合物分散樹脂成形体を得られ、これを後述する炭化工程に付して親油性化合物(B)を燃焼、消失させた後、賦活することによって、活性炭ブロック(I)が得られる。

フェノール樹脂発泡成形体の製造方法

フェノール樹脂発泡成形体は、例えばレゾール型フェノール樹脂(a)と、蒸発型の発泡剤(e)、オキシアルキレン化合物およびグリセリンからなる群から選ばれた親水性化合物(c)および硬化剤(d)などを混合し、発泡硬化させることにより製造される。

【0039】蒸発型の発泡剤(e)は、好ましくは常温付近の沸点を有する油溶性の液体であり、具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等のパラフィン系炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、フロン123b等のハロゲン化炭化水素、エーテルおよびこれらの混合物を挙げることができる。これらの内、ペンタン、フロン123bは、沸点が

30~40℃であってレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化温度範囲内にいることから、特に好ましい。

【0040】蒸発型発泡剤(e)は、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部の割合で用いられる。蒸発型発泡剤(e)の量をこの範囲にすることにより、製泡性に優れ、得られる樹脂発泡体の嵩密度調節が容易となり、また調節された連続気泡を有する発泡体となる。また、樹脂発泡体は強度に優れ、炭化工程での材料の収縮に耐えて亀裂を生じにくい。

【0041】硬化剤(d)としては、すでに親油性化合物分散樹脂成形体の製造の項で記載した公知の種々の強酸化性化合物を利用できる。また、オキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる親水性化合物(c)としても、親油性化合物分散樹脂成形体の製造において記載したオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる親水性化合物(c)を用いることができる。

【0042】親水性化合物(c)は、レゾール型フェノール樹脂100重量部に対し、通常1~100重量部、好ましくは5~50重量部の割合で用いられる。親水性化合物(c)の量がこの範囲にあると、連続気孔率が適度であり、レゾール型フェノール樹脂(a)の硬化特性上好ましい。

【0043】前記したレゾール型フェノール樹脂(a)に、蒸発型発泡剤(e)、無機または有機酸からなる硬化剤(d)、水溶性化合物(c)を一挙にあるいは逐次に混合攪拌し、得られたクリーム状物を例えば保温された金型内にまたは二重帯状コンベヤー上に供給し、発泡硬化させ、必要に応じて切断することにより、フェノール樹脂発泡成形体を製造することができる。この発泡成形体から得られる活性炭ブロックは連続気泡を多く有していることから、電解液の移動が容易になる。このようなフェノール樹脂発泡成形体を後述する方法で炭化、賦活することにより、活性炭ブロック(II)が得られる。

#### 炭化方法

上記のようにして得られた親油性化合物分散樹脂成形体またはフェノール樹脂発泡成形体の炭化は、これらをそのまま、あるいは所望の大きさを有する板状体に切断した後、非酸化性雰囲気下で焼成することにより行われ、炭化樹脂多孔体が得られる。

【0044】この炭化は、減圧下、またはArガス、Heガス、N<sub>2</sub>ガス、COガス、ハロゲンガス、アンモニアガス、H<sub>2</sub>ガスまたはこれらの混合ガス等の中で、好ましくは500~1200℃、特に好ましくは600~900℃の温度で焼成することにより行われる。焼成時の昇温速度には特に制限はないが、一般に樹脂の分解が始まる200~600℃付近では徐々に昇温することが好ましい。

【0045】先に説明したように、親油性化合物分散樹脂中の親油性化合物はこの工程で焼失し、樹脂中に多少とも連続した気泡が残り、炭化樹脂多孔体となる。

#### 賦活方法

上記のようにして得られた炭化樹脂多孔体を、酸化性ガスの存在下で賦活処理することにより、本発明に特に好ましく用いられる活性炭ブロック(I)および活性炭ブロック(II)が得られる。

【0046】処理温度は通常600~1200℃である。処理温度が低すぎると賦活が十分に進行せず、比表面積の小さなものしか得られない一方、処理温度が高すぎると、亀裂が入り易くなる。

【0047】酸化性ガスとは、酸素含有気体、例えば水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素等をいうが、これらは通常操作しやすいように、不活性ガス、例えば燃焼ガス、N<sub>2</sub>ガス等との混合気体として用いられる。酸化性ガスへの暴露時間は酸化性ガスの種類、濃度、処理温度等によって左右されるが、炭化樹脂多孔体の気泡構造が損なわれない範囲とすることが必要である。

【0048】また、賦活は上記のガス賦活法以外に薬品賦活法で行うこともできる。薬品賦活法とは、炭化樹脂多孔体に塩化亜鉛、リン酸、硫化カリウム等の化学薬品を添加してから、不活性ガス雰囲気中で加熱することにより炭化と賦活を同時に行う方法である。上記ガス賦活法と薬品賦活法の両者を併用する方法によっても賦活を行うことができる。

【0049】このようにして得られる活性炭ブロック(I)および活性炭ブロック(II)は、それぞれ0.1g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは0.15g/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは0.2g/cm<sup>3</sup>以上の嵩密度を有している。この範囲の嵩密度を有する生成物は、比表面積を大きくしても強度が高く切断加工による破損はなく、取扱性が良いという利点を有する。また、活性炭ブロック(I)および活性炭ブロック(II)は、それぞれ500m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは700m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは1000ないし2000m<sup>2</sup>/gの比表面積を有していることが望ましい。

【0050】本発明により分極性電極2として用いられる活性炭ブロックは、実質的に連続空隙構造を有しており、さらにカーボンマトリックスが連続しているので、歪んだり破損したりすることがないため、電解液を容易に含浸でき、高強度であり、電気抵抗が小さく、かつ安定性に優れている点でも有利である。

【0051】さらに、本発明に用いられる活性炭ブロックは、厚肉としても内部抵抗が小さいため、大容量、低抵抗のキャパシタの製造が容易であるという利点をも有している。

【0052】従来の活性炭繊維布を用いて大容量の分極性電極を製造する場合は、薄い布を積層しなければならず、このため点接触した繊維どうして高抵抗を招く上、

電気抵抗が不安定になるのに対して、カーボンマトリックスが連続している活性炭ブロックは、このような弊害を生じることがなく、したがって性能の安定した大容量の電気二重層キャパシタを容易に製造できる。

【0053】さらに、低抵抗のキャパシタは、大平面の活性炭ブロックを分極性電極として使用することにより得られる。この場合、一挙に大平面の活性炭ブロックを製造するか、あるいは小平面の活性炭ブロックを平面方向に並べるかのいずれの手段もとらう。従来の粉末活性炭または活性炭繊維を用いて大平面を作る場合、大平面を均一に加圧しなければならず、これは実際上きわめて困難であるの 비해、カーボンマトリックスが連続している活性炭ブロックは加圧が不要であるため、きわめて容易に大平面が得られる。さらに、本発明に用いられる活性炭ブロックは強度があるため、未架橋導電性ゴムをこれら活性炭ブロック表面の空孔に圧入することができ、集電体と分極性電極の接触抵抗を極めて小さくすることができる。したがって、性能の安定した低抵抗の電気二重層キャパシタを容易に製造できる。

【0054】さらにまた、本発明に用いられる活性炭ブロックは嵩密度が高いため、高容量のキャパシタを製造する場合に分極性電極の体積を小さくすることができ、したがってキャパシタ全体のサイズの小型化が可能となる。

【0055】上記の電気二重層キャパシタ1において、以上説明したような活性炭ブロックからなる分極性電極2には、電解液が含浸される。電解液としては、無機、有機いずれの物質も使用できるが、特に無機電解液が好ましい。有機電解液の場合は、物質によっては枠部材あるいは集電体として用いられるゴムを溶解し、甚だしくは溶解したゴムから浸透して電解液漏れが発生する恐れがある。無機電解液は、無機系の電解質を水に溶解させて得られる。電解質としては、無機酸、無機塩基および無機塩を用いることができ、一部エタノール等の有機溶媒を含んでいてもよい。

【0056】無機酸としては、具体的には、硫酸、四フッ化ホウ酸、硝酸、過塩素酸などを用いることができ、硫酸および四フッ化ホウ酸が好ましい。また、特に硫酸は、塩酸のようにガス発生のおそれがないため最も好ましい。

【0057】無機塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、ならびに水酸化アンモニウムが好ましい。

【0058】無機塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを用いることができ、具体的には、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウムおよび塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸アンモニウムなどの炭酸塩などを挙げることができ、特に、塩化物および

炭酸塩が好ましい。

【0059】このような電解質を溶解して得られる水系電解液は、電導度が大きく、内部抵抗が小さいという利点を有する。また、水系電解液に用いられる電解質は、イオン半径が十分に小さく、炭素系分極性電極の細孔内に自由に出入りできるため、その細孔内表面に容易に到達することができ、したがって大容量のキャパシタを得ることができる。

【0060】電解質は、電解液中通常5〜90重量%、好ましくは10〜70重量%の量で用いられる。このような量で電解質を用いることにより、電荷を蓄積する上で十分なイオンを得ることができ、したがって大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。

【0061】上記の電解液が含浸される分極性電極2に接合される集電体5は導電性ゴム材料からなり、この集電体5と分極性電極2とセパレータ3とを一体化して保持する枠部材4は、非導電性ゴム材料からなる。

【0062】集電体5および枠部材4として使用されるゴム材料としては、例えばエチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴムを挙げることができる。これら架橋ゴムは電解液に侵されないことが重要で、無機系電解液に耐え得る耐酸性または耐アルカリ性を有することが望まれる。ゴム材料は一般的に絶縁性を有することから、集電体として用いる場合には、ゴム材料中に導電材料が配合される。さらに、必要に応じて外部端子と集電体5との接触抵抗を減少させるため、集電体に鍍金を電解メッキにより設置することもできる。

【0063】さらに、分極性電極2、2間に介装されるセパレータ3としては、従来公知の材料の何れを用いてもよく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等から製造された多孔シート、例えば不織布、合成紙などを挙げることができる。

【0064】このような部材からなる電気二重層キャパシタ1では、集電体5としての導電性ゴムの一部が、前記活性炭ブロックからなる分極性電極2の外側部に侵入し、これによって分極性電極2と集電体5とが強固に接合していることが特に好ましい。また、分極性電極2とセパレータ3とを強固に一体化するには、枠部材4としての非導電性ゴムの一部が、分極性電極2の外周部に侵入していることが好ましい。

【0065】このような電気二重層キャパシタ1を製造するには、未架橋状態のゴム材料からなる未処理集電体または未処理枠部材を、分極性電極2に加熱圧着し、この際分極性電極2にゴム材料を侵入させるとともに架橋させる本発明の方法によって効率よく製造することができる。

【0066】即ち、本発明に係る電気二重層キャパシタ1の製造方法は、活性炭ブロック、好ましくは上記の活性炭ブロック(I)または(II)からなる分極性電極



の外側表面に導電性未架橋ゴムからなる未処理集電体を加熱圧着することによって、前記分極性電極と集電体とを接合する工程(1)と、前記分極性電極の一对を内側表面が対向するように配置するとともに、該内側表面間にセパレータを介装する工程(2)と、前記内側表面間にセパレータが介装された分極性電極の外周面に、非導電性未架橋ゴムからなる未処理枠部材を加熱圧着することによって、前記分極性電極およびセパレータを枠部材で一体化する工程(3)と、前記集電体と接合された分極性電極の各々に電解液を含浸させる工程(4)とからなる。

【0067】以下、本発明の方法を、図示された電気二重層キャパシタ1を例として具体的に説明すると、先ず、活性炭ブロック(I)または(II)を切断、切削して所定のサイズに整形して得た分極性電極1の片面に、未架橋導電性ゴムシートを加熱圧着し、未架橋ゴム材料を架橋せしめると共に活性炭ブロックと導電性ゴム製集電体を接合させて一体化する。このような活性炭ブロックに未架橋導電性ゴムシートを加熱圧縮する工程(1)により、導電性ゴムの一部が上記樹脂多孔体または樹脂発泡体に入り込み、堅固に接合する。

【0068】図3は、上記のようにして作製された活性炭ブロック(分極性電極2)と導電性ゴム(集電体5)との積層体の断面を示す顕微鏡写真である。この図は、活性炭ブロックの表面部にゴム材料が入り込んだ状態を明瞭に示しており、こうしていわゆるアンカー効果によって、集電体5と分極性電極2は強固に接合される。

【0069】この際、外側表面に、例えばメッキ等の手段で形成した金属層が形成された集電体を用いてもよい。このようにして集電体5を設置した2枚の分極性電極2、2の間に、例えばポリプロピレン製不織布をセパレータ3として挟み〔工程(2)〕、分極性電極2の周囲に、脱気および電解液注入用の開口部7を有する未架橋非導電性ゴムからなる未処理枠部材を配置し、集電体上から加熱圧縮して架橋せしめ密封する。このように分極性電極2およびセパレータ3を枠部材4で一体化する工程(3)によって、枠部材4を構成する非導電性ゴムの一部が、図3に示す場合と同様に分極性電極2を構成する活性炭ブロックに入り込み、堅固に接合する。

【0070】次いで、枠部材4に形成された開口部7からセル内の空気を排気し、電解液、好ましくは無機系電解液、例えば硫酸を注入してセル内を充填させたのち開口部を塞ぐことにより〔工程(4)〕、電気二重層キャパシタ1を製造することができる。

【0071】以上、図1および2に示された電気二重層キャパシタを例として本発明を具体的に説明してきたが、本発明に係る電気二重層キャパシタはこれらの態様に限定されず、分極性電極およびセパレータの外周面を囲い、これらを一体化する非導電性ゴムからなる枠部材と、前記分極性電極の外側表面の各々に付着される導電

性ゴムからなる集電体とを備える構成であればどのような構成、形状であってもよい。また、本発明に係る電気二重層キャパシタの製造方法は、分極性電極に未架橋ゴム材料からなる未処理枠部材または未処理集電体を加熱圧着し、枠部材または集電体を構成する架橋ゴム材料の一部を分極性電極の外側部または外周部に侵入させることができればよく、各々の工程の順番は特に限定されない。

【0072】本発明の電気二重層キャパシタは急速充電用蓄電器として利用でき、その優れた特性のため、大電流で急速充放電の繰り返し回数が要求されるコンピュータシステムのバックアップ用電源、エンジンスタート用電源等のほか、例えば下記の種々の分野に利用することができる。

1) ラジコン自動車等の小型電動玩具用電源：本発明の電気二重層キャパシタは、Ni-Cd電池等の従来の二次電池に比べて格段に早い速度で急速充電できる(10~1000倍)。具体的には、従来の二次電池では充電に1~10時間を要したが、本発明の電気二重層キャパシタを用いると、わずか0.5~5分で充電することができ、特にラジコン自動車等の小型電動玩具用電源として使用できる。また、急速充電時に二次電池で問題になるような性能劣化は観察されない。

2) 自転車ヘッドランプ等の電源：発電機の電流を本発明の電気二重層キャパシタに一時蓄え、発電器ストップ時に放電させることによりヘッドランプを点灯させることができる。下り坂と上り坂を自転車が走行する際にこのシステムを使い分けることにより、著しく省力化できる。自転車の停止中でも点灯させうるので、安全対策上優れている。従来の電気二重層キャパシタは数十ファラッドまでの容量しかなかったので、ヘッドランプ等の電源には小さすぎたが、本発明の電気二重層キャパシタは数百ファラッドオーダーの容量を有するので、このような用途が可能である。本発明の電気二重層キャパシタは充放電による性能劣化がないので、半永久的に使用できる。また自転車搭載ラジオ等の電源にも使用可能である。

3) 水力および風力発電等の二次電池とのハイブリッド蓄電器：水力および風力発電等の発電ピーク時の大電流に対応するには、二次電池は定格電流が小さいため多数の数量が必要である。一方、従来のキャパシタは大電流には対応できるが、常時使用の電源には容量が小さい。そこでキャパシタと二次電池とをハイブリッド化させて蓄電器に用いることができ、この際キャパシタは二次電池からのバッファの役をする。本発明の電気二重層キャパシタを用いたこのシステムによって電気をむだなく蓄えることが可能となり、大電流に対応するために大量の二次電池を使用する必要がなくなるので、蓄電システムを小型化できる。本発明のキャパシタは充放電による性能劣化がないので、蓄電システム全体の寿命を著

しく延長することができる。

4) ヘルス機器等の電源:シェイプアップや筋力増強用のヘルス機器等に費やされる人力を利用して発電した電気を本発明の電気二重層キャパシタに蓄え、これを表示や照明の電源に利用できる。本発明の電気二重層キャパシタは充放電による性能劣化がないので、半永久的に使用できる。二次電池等で問題になる環境汚染の心配もない。

5) エレベーター降下時または電車停車時のエネルギー回収装置:エレベーターの位置エネルギー、電車等の運動エネルギーを、本発明の電気二重層キャパシタを利用して電気エネルギーとして回収して蓄え、これをエレベーター上昇および電車発進の電源にリサイクル使用することができる。本発明のキャパシタは充放電による性能劣化がないので、長期間の使用に耐えることができ、また大電流を流すことができ、しかも充放電効率が100%に近いので、エネルギー変換により得られた電気を有効に蓄えることができる。この蓄えられた電気は、最も大きなエネルギーを必要とする発進(上昇)時に用いることにより、著しい省エネルギーを期待できる。

#### 【0073】

【発明の効果】本発明によれば、分極性電極として活性炭ブロックを用いたので、高嵩密度、高強度、かつ大型な分極性電極が容易に製造できるようになった。本発明の方法により製造された電気二重層キャパシタは、集電体が分極性電極と堅固に接着しているため、セルの加圧保持が不要になり、大容量で低い内部抵抗のキャパシタを製造することが可能となった。

【0074】本発明に用いられる活性炭ブロック、好ましくは活性炭ブロック(I)または(II)は、その炭化樹脂が連続しているため電気抵抗が低く、強度が高く、さらに加工性が良いことから各種形状の分極性電極が容易に製作でき、広範な種類のキャパシタに適用することができる。

【0075】特に、大容量、低抵抗のキャパシタを製造する場合には、大平面の分極性電極をいっきに製造するか、小平面の分極性電極を製造してから平面方向に並べて大平面化するかは任意に選択でき、どちらの方法によっても分極性電極の全平面を集電体の前駆材料である未架橋導電性ゴムシートを加熱圧縮するだけで、集電体が堅固に設置された大平面の分極性電極が容易に製造でき、その工業的価値は大きい。さらに合成物たる合成樹脂を原料としているため、不純物の含有率が少なく、電気化学的に不活性である。このため、初期の良好な特性を長期にわたり維持することができる。

【0076】さらにまた、本発明によれば、集電体として導電性ゴムを用いたため、分極性電極と集電体とがアンカー効果により強固に接着され(図3参照)、接触抵抗を小さくすることができる。

【0077】以上のように、本発明により大容量、低抵

抗の電気二重層キャパシタの製造が可能となったことから、大電流で急速充放電の繰り返し回数が要求されるコンピュータシステムのバックアップ用電源、エンジンスタート用電源、電気エネルギー回収用蓄電体、モータ起動時の電源等、従来の二次電池では寿命が短くて対応が困難であった分野への実用化が期待されるようになった。

#### 【0078】

【実施例】以下、実施例に参考例および比較例を加えて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0079】

【参考例1】レゾール型フェノール樹脂(略称レゾール樹脂)100重量部、界面活性剤として、ヒマシ油のポリオキシエチレン2モル付加物の硫酸エステルナトリウム塩10重量部、ポリオキシアルキレンとして、重合度が14のポリエチレングリコール(略称PEG)50重量部、および高沸点親油性化合物として、流動パラフィン50重量部を、高速ミキサーで充分攪拌後、硬化剤として、バトールエンズルホン酸20重量部を加え再び攪拌し、混合物を金型内に流し込み、蓋をしたのち、70℃のエアーオープン内に1時間放置することにより、嵩密度1.1g/cm<sup>3</sup>の親油性化合物が分散したフェノール樹脂成形体のブロックを得た。

【0080】この成形体ブロックを縦12cm、横12cm、厚さ0.5cmに切断し、これら2枚の樹脂板をマッフル炉に入れ、窒素雰囲気下で昇温速度60℃/時間で温度700℃まで昇温して加熱し、この温度を1時間保持した後冷却して、縦8.8cm、横8.8cm、厚さ0.36cm、嵩密度0.7g/cm<sup>3</sup>の板状炭化樹脂多孔体を得た。

【0081】さらにこの板状炭化樹脂多孔体を850℃まで昇温してから、窒素ガス中に水蒸気を投入した雰囲気中で30時間保持した後、冷却した。得られた活性炭ブロック(I)の嵩密度、強度、ベンゼン吸着能力を調べた。その結果を表1に示す。

#### 【0082】

【参考例2】レゾール樹脂100重量部、硬化剤としてのバトールエンズルホン酸10重量部、発泡剤としてのジクロロトリフロロエタン0.5重量部を高速ミキサーで充分に攪拌した後、この混合物を金型内に流し込み、蓋をした後、80℃のエアーオープン内に30分放置することにより、嵩密度0.4g/cm<sup>3</sup>のフェノール樹脂発泡成形体のブロックを得た。

【0083】この発泡成形体ブロックを参考例1のブロックと同様に縦12cm、横12cm、厚さ0.5cmに切断し、これら2枚の樹脂板をマッフル炉に入れ、参考例1と同様に焼成して、縦10cm、横10cm、厚さ0.41cm、嵩密度0.39g/cm<sup>3</sup>の板状炭化樹脂多孔体を得た。さらにこの板状炭化樹脂多孔体を参考例1と同様に

賦活処理した。

【0084】得られた活性炭ブロック（I I）の嵩密度、強度、ベンゼン吸着能力を調べた。その結果を表1に示す。

\*【0085】  
【表1】

\*  
表 1

	嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	圧縮強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	ベンゼン吸着能 ( $\text{Wt}\%$ )
参考例 1 活性炭ブロック (I)	0.57	200	45
参考例 2 活性炭ブロック (I I)	0.29	60	48

【0086】

【実施例1】参考例1で得た活性炭ブロック（I）を帯鋸および紙ヤスリを用いて縦8cm、横8cm、厚さ0.2cmのサイズに整形加工し、一対の分極性電極とした。

【0087】エチレンプロピレンゴム100重量部に対してアセチレンブラック80重量部を含有する未加硫エチレンプロピレン導電性ゴム（架橋後の体積抵抗 $9\Omega\cdot\text{cm}$ ）の10cm角、厚さ0.4mmのシート上に上記分極性電極をのせたのち、これらを金型に入れて、ホットプレスで $4.4\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて180℃で5分間保った。この操作によって活性炭ブロック（I）の片面に集電体としての架橋導電性ゴムが圧着された。

【0088】上記2枚の分極性電極を、界面活性剤で処理したポリプロピレン製不織布（セパレータ）を介して、それぞれ分極性電極とセパレータとが向い合うように対向させ、集電体の間で分極性電極の三方の周囲に、封止材としての未架橋非導電性エチレンプロピレンゴムを断面1cm×0.5cmの帯状に配置した。このものを金型に入れて、ホットプレスで $7\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて140℃で30分間加熱して架橋させ、セルを得た。

【0089】セルの開口部を上に向けて耐圧ガラス容器内に設置し、電解液として35%硫酸水溶液を集電体の上部までゆっくりと注入したのち、容器内を真空にして分極性電極が保有している空気を排気しながら、硫酸水溶液を含浸させた。

【0090】数分経過後、容器内を大気圧に戻して電解液を追加し、同上の操作を数回繰り返して、注入した電解液の液レベルが減少しないことを確認して電解液の含※

※浸操作を終了した。開口部から余剰の電解液を排除し、この開口部に封止材として上記の未架橋非導電性ゴムを設置後、同様に加熱圧縮して架橋し封止して電気二重層キャパシタを得た。その後、このキャパシタの両集電体上に電解メッキにより銅箔を設置した。

【0091】得られたキャパシタの両集電体上に銅板を圧着して測定用の端子とし、これらの両端子から充放電装置により直流電流1Aで1Vまで充電し、その後0Vになるまで1Aで放電した。この操作を繰り返し、5回目に容量および内部抵抗を測定した。測定結果を表2に示す。

【0092】

【実施例2】参考例2の活性炭ブロック（I I）を使用して、実施例1と同様な方法でゴム製セルを製作した。この活性炭ブロックに集電体が堅固に設置された様子を顕微鏡で観察した写真を図3に示す。製作したキャパシタの容量および内部抵抗を測定した。測定結果を表2に示す。

【0093】

【実施例3】参考例1の活性炭ブロック（I I）を使用して、導電性ゴムとして三菱カーボンブラック3750を80重量部含有するブチルゴム（架橋後の体積固有抵抗 $1\Omega\cdot\text{cm}$ ）を用い、実施例1と同様な方法でゴム製セルを製作し、容量および内部抵抗を測定した。測定結果を表2に示す。

【0094】

【表2】



表 2

キャパシタの物性	実施例1	実施例2	実施例3
分極性電極重量 (g)	15	9.4	15
容 量 (F)	690	340	720
内部抵抗 (mΩ)	18	37	17

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電気二重層キャパシタの一実施態様を示す斜視図である。

【図2】 図1のA-A線断面図である。

【図3】 本発明の方法により製作された電気二重層キャパシタにおける活性炭ブロックと導電性ゴムの接着部の断面顕微鏡写真の模写図である。

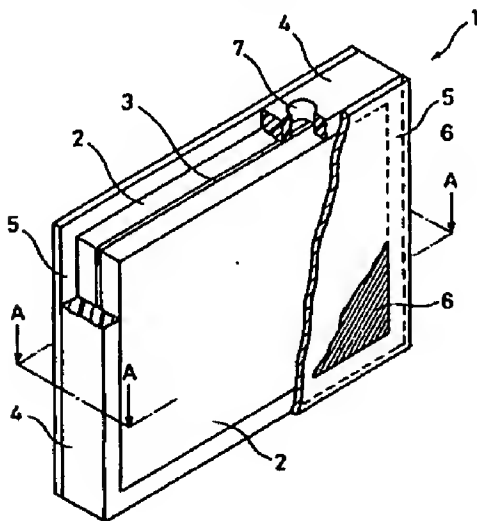
【図4】 本発明の方法により製作された電気二重層キャパシタにおける活性炭ブロックと導電性ゴムの接着部\*

\*の断面顕微鏡写真である。

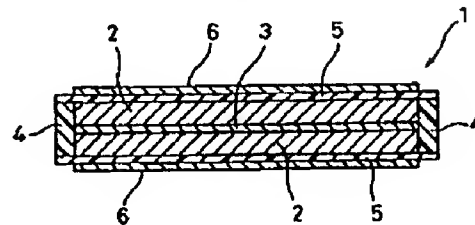
## 【符号の説明】

- 1…電気二重層キャパシタ
- 2…分極性電極
- 3…セパレータ
- 4…枠部材
- 5…集電体
- 6…銅メッキ層
- 7…電解液注入用開口

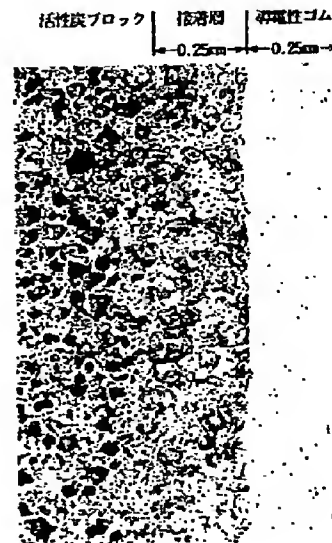
【図1】



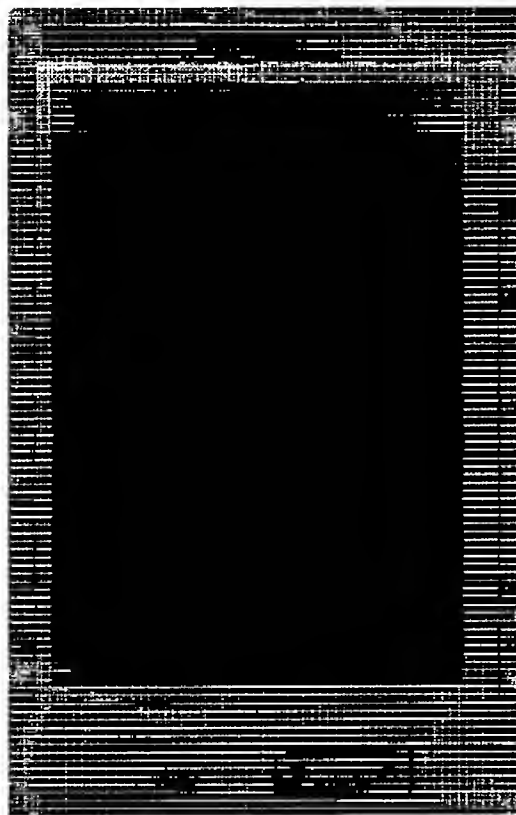
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 庄 司 昌 紀  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三  
井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 下 條 雅 之  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三  
井石油化学工業株式会社内